

Strukturen und Eigenschaften selektiv lasergesinterter Polyamid- und Polyamid- Kupfer-Systeme für Anwendungen in dreidimensionalen Schaltungsträgern

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde einer
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)
vorgelegte Dissertation

von
Dipl.-Ing. (TU) Sandra Balzereit
aus
Geesthacht

Erstgutachter:	Professor Dr.-Ing. Volker Altstädt
Zweitgutachter:	Professor Dr.-Ing. Karl Schulte
Tag der mündlichen Prüfung:	01. Dezember 2020

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe
Universität Bayreuth
2020

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass ich die Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

15.05.2020

Datum

S. Balzereit

Unterschrift

Kurzfassung

Additive Fertigungsverfahren wie das selektive Lasersintern (SLS) bieten die Möglichkeit, Strukturen wie 3D-MIDs, werkzeuglos herzustellen [1, 2]. Seitens des geometrischen Designs sind dabei kaum Grenzen gesetzt und auf Designänderungen kann kurzfristig reagiert werden [1, 2]. Erste dreidimensionale Schaltungsträger werden bereits durch das selektive Lasersintern hergestellt. Ein etabliertes Verfahren ist der LPKF-LDS-Prototyping Prozess [3]. Anders als bei den herkömmlichen 3D-MIDs muss bei diesem Verfahren der additiv hergestellte Schaltungsträger jedoch nachträglich mit einer Metallverbindungen beinhaltenden Substanz beschichtet werden, um laserdirektstrukturiert werden zu können [3]. Kommerzielle Materialien für spritzgegossene 3D-MIDs beinhalten schon vorab ein spezielles Additiv zur Laserdirektstrukturierung, welches lokal durch den Laser aktiviert werden kann [3, 4]. Daraus leitet sich der Bedarf an funktionalisierten Pulver-Verbunden für den selektiven Lasersinterprozess zur Gestaltung dreidimensionaler Schaltungsträger ab.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, notwendige wissenschaftliche Grundlagen für die Entwicklung laserdirektstrukturierbarer Pulver-Verbunde auf Basis von Polyamid 12 für die Fertigung dreidimensionaler elektronischer Schaltungsträger im selektiven Lasersinterprozess zu schaffen. Dazu wird nicht nur ein kommerzielles SLS-Pulver betrachtet, sondern auch über den kryogenen Mahlprozess hergestellte Pulver. Als Additiv werden Kupferpulver in verschiedenen Korngrößen und Füllstoffgehalten herangezogen. Diese Arbeit konzentriert sich dabei vorwiegend auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der untersuchten Materialien. Dazu werden im ersten Schritt dieser Arbeit zunächst die Zusammenhänge zwischen Prozesseinflussgrößen und Bauteileigenschaften an den ungefüllten Materialien untersucht und detaillierte Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt. Im zweiten Schritt werden diese Ergebnisse auf die Polyamid 12-Kupfer-Verbunde angewendet und Korrelationen zwischen Prozessparametern, Füllstoffgehalten und Partikelgrößen auf die Bauteileigenschaften identifiziert. Abschließend erfolgte die Untersuchung schaltungsträgerspezifischer Eigenschaften.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch kryogenes Mahlen hergestellte Pulver erfolgreich im SLS-Prozess verarbeitet werden können. Die Pulvermorphologie war durch eine scharfkantige Partikelgeometrie, eine geringe Schüttdichte und eine breite Korngrößenverteilung geprägt. Dies beeinträchtigte die Verarbeitung im SLS-Prozess hinsichtlich Pulverzuführung und -auftrag sowie die Prozessstabilität, sodass nicht alle Prüfkörpertypen hergestellt werden konnten. Die resultierenden Bauteile zeigten eine geringere Oberflächenqualität und niedrigere mechanische Kennwerte im Vergleich zum kommerziellen SLS-Pulver auf.

Es konnte zudem ein starker Einfluss der Bauraumorientierung auf die mechanischen Eigenschaften selektiv lasergesinterter Prüfkörper aus dem kommerziellen SLS-Pulver unter statischer Belastung identifiziert werden. Daraus resultierte, dass Bauteile möglichst flach im Bauraum platziert werden sollten. Der Einfluss der Bauraumorientierung reduzierte sich jedoch mit Zunahme der eingebrachten Volumenenergiedichte.

Des Weiteren wurde identifiziert, dass die Bauraumorientierung sowie die Kerborientierung einen Einfluss auf die Risszähigkeit selektiv lasergesinterter CT-Prüfkörper unter dynami-

scher Belastung ausüben. Dabei konnte für Prüfkörper aus dem kommerziellen SLS-Pulver eine Zähigkeitssteigerung aufgrund des Auftretens von Sekundärrissen beobachtet werden.

Die Polyamid 12-Kupfer-Verbunde wurden erfolgreich im SLS-Prozess verarbeitet. Es konnten zwei Modelle bezüglich des Einflusses von Kupferpulver auf Polyamid 12 differenziert werden. Für große Kupferpartikel ($32\text{ }\mu\text{m}$ / $63\text{ }\mu\text{m}$) sowie für kleine Kupferpartikelgrößen ($5\text{ }\mu\text{m}$ / $10\text{ }\mu\text{m}$) in geringen Füllstoffkonzentrationen ($\leq 10\text{ Gew.}\%$) konnte die Ausbildung stark poröser Bauteilstrukturen mit vermehrten Zersetzungsporen in den Bruchflächen festgestellt werden. Es wurde aufgezeigt, dass die Zersetzungsporen bevorzugt in der Nähe einzelner Kupferpartikel auftraten. Folglich führten vereinzelte Kupferpartikel im Polymer aufgrund von Transmissions- und Reflexionseffekten mit der CO_2 -Laserstrahlung zu einem zusätzlichen Wärmeeintrag in die Polymerpartikel, die sich dadurch ggf. zersetzten. Die Folge war eine Verschlechterung der mechanischen Kennwerte im Vergleich zum Reinmaterial.

Anders verhielt es sich bei Polyamid 12-Kupfer-Verbunden mit einer hohen Füllstoffkonzentration ($\geq 20\text{ Gew.}\%$) in kleiner Kupferpartikelgröße ($5\text{ }\mu\text{m}$ / $10\text{ }\mu\text{m}$). Hier wurde die Ausbildung von Kupferleitpfaden und eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit der Verbunde festgestellt. Die durch die Kupferpartikel aufgrund von Transmissions- und Reflexionseffekten mit der CO_2 -Laserstrahlung zusätzlich in die Polymerpartikel eingebrachte Wärme wurde verstärkt gespreizt und in das Pulverbett weitergeleitet. Daraus resultierten im Bauprozess kompakte Bauteilstrukturen mit geringer Porenanzahl in den Bruchflächen. Mit Erhöhung der Volumenergiedichte konnte eine Verbesserung der mechanischen Kennwerte im Vergleich zum Reinmaterial erzielt werden.

Die Untersuchung der schaltungsträgerspezifischen Eigenschaften zeigte jedoch, dass nicht alle untersuchten Polyamid 12-Kupfer-Verbunde laseraktivierbar waren und damit für die Herstellung von Schaltungsträgern geeignet. Die Polyamid 12-Kupfer-Verbunde auf Basis des kryogen gemahlten Pulvers konnten aufgrund ihrer Oberflächenbeschaffenheit nicht erfolgreich metallisiert werden.

Aufgrund der guten Laseraktivierbarkeit und Metallisierung wurde der Pulver-Verbund auf Basis des kommerziell erhältlichen SLS-Pulvers mit $2\text{ Gew.}\%$ Kupferpulver in der Partikelgröße $5\text{ }\mu\text{m}$ für die Herstellung eines laserdirektstrukturierbaren, dreidimensionalen Schaltungsträger-Demonstrators identifiziert und für weitere schaltungsträgerspezifische Untersuchungen herangezogen. Diese offenbarten das Potenzial des identifizierten Polyamid 12-Kupfer-Verbundes. Das Substratmaterial des im selektiven Lasersinterprozess hergestellten Schaltungsträgers zeigte zu herkömmlichen 3D-MIDs zwar nicht vergleichbare Eigenschaften, wies aber dennoch gute dielektrische Eigenschaften und eine sehr hohe Haftfestigkeit der Leiterbahnen auf. Großer Vorteil ist jedoch, dass aufgrund des werkzeuglosen Herstellungsprozesses sehr kurzfristig funktionsfähige Prototypen realisiert werden können. Sie stellen somit eine Ergänzung zu herkömmlichen 3D-MIDs dar.

Short Summary

Additive manufacturing, such as the selective laser sintering (SLS), provides the possibility to manufacture structures as 3D-MIDs tool free [1, 2]. Regarding the geometrical designs no limits are set and design changes can be realized short-termed [1, 2]. The first three-dimensional circuit carriers are already manufactured by selective laser sintering. An established method is the LPKF-LDS-prototyping process [3]. Different from conventional 3D-MIDs this process requires an ensuing coating of the additive manufactured circuit carrier with a metal compound containing substance to enable the direct structuring by laser [3]. Commercially available materials for injection molded 3D-MIDs already contain certain additives for laser direct structuring, that can be activated by laser [3, 4]. Thus, the demand for functional powder compounds for the selective laser sintering process to design three-dimensional circuit carriers is mandatory.

Therefore, the aim of the present thesis is to establish the required scientific and technical fundamentals for the formulation of laser direct structurable powder compounds based on Polyamide 12 for the manufacturing of three-dimensional electronic circuit carriers by selective laser sintering. Thus, not only a commercially available SLS-powder but also by cryogenic milling produced powders are taken into consideration. Copper powders with different average particle sizes and in different filler contents are chosen as additives. The present thesis focusses on essential structure-property relationships of the mixed powder compounds. As a first step, the relationships between process variables and part properties of the non-filled materials are investigated in order to identify detailed structure-property relationships. As a second step, these results are compared to the powder compounds to identify correlations between process variables, additive content, particle size and part properties. Finally, circuit carrier specific investigations were performed.

In the context of the present thesis, it was found that by cryogenic milling produced powders can successfully be processed by selective laser sintering. The powder morphology was characterized by a sharp-edged particle geometry, low bulk density and a broad particle size distribution. This affected the processing by selective laser sintering regarding the powder supply and powder application as well as the process stability, so that not all types of specimens could be processed. The resulting parts showed a lower surface quality and lower mechanical properties compared to the commercially available SLS-powder.

It was found, that the orientation within the building chamber highly affects the mechanical properties under static load of selective laser sintered specimens made from the commercially available SLS-powder. Thus, parts should preferably be placed flat within the building chamber. The influence of the orientation within the building chamber could be reduced by increasing the volume energy density.

Further, it was identified, that the orientation within the building chamber as well as the orientation of the notch affect the fracture toughness of selective laser sintered CT-specimens under dynamic load. Thereby, an increase in toughness was observed due to the appearance of secondary cracks.

The Polyamide 12-copper-compounds could successfully be processed by selective laser sintering. Two different principles regarding the influence of copper powder on Polyamide 12 could be observed. Large copper particles ($32\text{ }\mu\text{m}$ / $63\text{ }\mu\text{m}$) as well as small copper particles ($5\text{ }\mu\text{m}$ / $10\text{ }\mu\text{m}$) in low filler concentrations ($\leq 10\text{ wt.}\%$) led to highly porous part structures with increased appearance of decomposition pores within the fracture surfaces. It could be shown, that decomposition pores preferably appeared close to loosely spread copper particles. Thus, it was assumed, that loosely spread copper particles within the polymer matrix led to an additional heat input into the polymer particles due to transmission and reflection effects of the copper with the CO_2 -laser beam. The polymer particles could therefore degradate more easily. This resulted in decreased mechanical properties compared to the neat polymer.

A different behavior was identified for the Polyamide 12-copper-compounds with high filler concentrations ($\geq 20\text{ wt.}\%$) of copper powders in small particle sizes ($5\text{ }\mu\text{m}$ / $10\text{ }\mu\text{m}$). For these compounds the formation of copper paths and thus an increased heat conductivity were observed. The additional heat input of the copper particles, due to transmission and reflection effects with the CO_2 -laser beam, into the polymer particles was found to be better spread and conducted into the powder bed. This resulted in more solid part structures with low porosity within the fracture surfaces. An improvement of the mechanical properties compared to the neat polymer could be observed with increasing the volume energy density.

The circuit carrier specific investigations revealed, that not all investigated Polyamide 12-copper-compounds could be activated by laser and were thus not suitable for the manufacturing of circuit carriers. The Polyamide 12-copper-compounds based on the cryogenically milled Polyamide 12-powders could not be metallized successfully due to their low surface qualities.

Due to its laser activation and metallization, the powder compound based on the commercially available SLS-powder with $2\text{ wt.}\%$ of copper powder with the average particle of $5\text{ }\mu\text{m}$ was identified for the manufacturing of a laser direct structurable, three-dimensional circuit carrier demonstrator, as well as for further circuit carrier specific investigations. These showed the potential of the chosen Polyamide 12-copper-compound. By selective laser sintering produced circuit carrier substrates did not show to conventional 3D-MIDs comparable properties. Nevertheless, they showed good dielectric properties and a high adhesive strength of the circuit paths. Yet the greatest advantage is, that due to the tool free manufacturing process functional prototypes can be realized in the short term. Therefore, they can be considered as an additional option to conventional 3D-MIDs.

Danksagung

Ich danke ganz herzlich Herrn Professor Dr.-Ing. Volker Altstädt, Inhaber des Lehrstuhls für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth, für die Anregungen und Betreuung dieser Arbeit, die konstruktiven Diskussionen und seine beständige Unterstützung.

Herrn Professor Dr.-Ing. Karl Schulte, vom Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe der Technischen Universität Hamburg (TUHH), danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) und der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AIF) möchte ich für die Förderung des Projektes „LASTRONIK“ (KF2116728CK3) im Rahmen des Programms „Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand“ (ZIM) danken. In diesem Zusammenhang danke ich auch den Projektpartnern der Fraunhofer-Einrichtung für Additive Produktionstechnologien IAPT (ehemals LZN Laser Zentrum Nord GmbH), der Lüberg-Elektronik GmbH & Co. Rothfischer KG sowie InnovationGreen. Darunter danke ich besonders Herrn Friedrich Proes (M. Sc.), Herrn Dipl.-Ing. Krzysztof Starzynski und Herrn Dr.-Ing. Volker Strubel.

Allen technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth, insbesondere Frau Anneliese Lang, Frau Dipl.-Chem.-Ing. Ute Kuhn, Frau Jacqueline Uhm (M. Sc.) und Herrn Dipl.-Ing. (FH) Alexander Brückner danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der praktischen Arbeiten und für die konstruktiven Anregungen im Rahmen der praktischen Arbeiten.

Allen wissenschaftlichen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth, insbesondere Frau Dipl.-Ing. Simone Patermann und Herrn Dr.-Ing. Jan-Hendrik Keller und Herrn Dipl.-Ing. oec. Sven Altstädt danke ich für die zahlreichen Fachgespräche während der Entstehung der Arbeit sowie für ihre stets aufmunternden Worte.

Frau Martina Heider vom Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF) an der Universität Bayreuth danke ich für Ihre Unterstützung bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie sowie für Ihre konstruktiven Anregungen.

Herrn Prof. Dr. Markus Retsch und Herrn Fabian Nutz (M. Sc.) vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der Universität Bayreuth danke ich für Ihre Unterstützung und Anregungen bei der Analyse der spezifischen Wärmekapazität und der Wärmeleitfähigkeit.

Für zahlreiche Diskussionen sowie für konstruktive und kritische Anmerkungen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein besonderer Dank Herrn Dr.-Ing. Thomas Apeldorn, Herrn Dr.-Ing. Manfred Schödel, Herrn Dipl.-Ing. Jürgen Knaack und Herrn Dr. rer. nat. Jürgen Markmann.

Danken möchte ich weiterhin allen studentischen Hilfskräften, die zu den erzielten Ergebnissen beigetragen haben, insbesondere Annalena Schmiedel, Raphael Wank, Felix Wich und Johannes Wilke.

Abschließend danke ich von ganzem Herzen meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und meiner Schwester für ihren fortwährenden Rückhalt und ihre Unterstützung in meinem Leben.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Kurzfassung	II
Short Summary	IV
Danksagung	VI
Inhaltsverzeichnis	VII
Wiederkehrende Abkürzungen	X
Formelzeichen	XII
1 Einführung und Motivation	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	3
2.1 Leiterplatten allgemein	3
2.2 Spritzgegossene dreidimensionale Schaltungsträger	5
2.2.1 Strukturierungsverfahren	7
2.2.2 Metallisierungsverfahren	13
2.2.3 Bestückungsverfahren	15
2.3 Additiv gefertigte dreidimensionale Schaltungsträger	15
2.4 Selektiver Lasersinterprozess	19
2.4.1 Prozessparameter beim selektiven Lasersintern	25
2.4.2 Kunststoffpulver für das selektive Lasersintern	29
2.4.3 Materialverhalten lasergesinterter Bauteile aus Polyamid 12	46
2.4.4 Materialverhalten lasergesinterter Bauteile aus Polyamid 12- Verbundwerkstoffen	58
3 Zielsetzung	62
4 Untersuchte Werkstoffe	65
4.1 Matrixwerkstoffe	65
4.2 Füllstoffe	66
5 Experimentelle Methoden	68
5.1 Herstellung von Pulvermischungen aus PA 2210 FR	68
5.2 Herstellung von Pulvermischungen aus Vestamid X7166	69
5.2.1 Compoundierprozess	69
5.2.2 Mahlversuche	70
5.2.3 Pulveraufbereitung	71
5.3 Prüfkörperherstellung im SLS-Prozess	71
5.4 Prüfkörperherstellung im Spritzgießprozess	74

5.5	Physikalische Prüfmethoden	74
5.5.1	Dichtemessung	74
5.5.2	Partikelmessung	75
5.5.3	Rauheitsmessung	75
5.5.4	Feuchtigkeits- / Wassergehalt	75
5.5.5	Impedanzmessung	76
5.6	Thermoanalytische Prüfmethoden	76
5.6.1	Differential-Scanning Kalorimetrie	76
5.6.2	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	78
5.6.3	Wärmeleitfähigkeitsmessung nach der Hot Disk Methode	78
5.6.4	Thermisch-mechanische Analyse (TMA)	79
5.7	Mechanische Eigenschaften	80
5.7.1	Statische Zugprüfung	80
5.7.2	Vier-Punkt-Biegeprüfung	81
5.7.3	Ermüdungsrisssausbreitung	81
5.7.4	Haftfestigkeitsprüfung	86
5.8	Aktivierungsversuche	87
5.9	Metallisierungsversuche	87
5.10	Mikroskopische Untersuchungen	89
5.10.1	Lichtmikroskopie (LM)	89
5.10.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	89
5.10.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	90
5.10.4	Mikro-Computertomographie	90
6	Ergebnisse und Diskussion	91
6.1	Charakterisierung ungefülltes Polyamid 12	91
6.1.1	Pulvermorphologie	91
6.1.2	Bauteiloberflächenbeschaffenheit	95
6.1.3	Bauteildichte und Bauteilmorphologie	98
6.1.4	Feuchtigkeitsgehalt	102
6.1.5	Thermische Eigenschaften	102
6.1.6	Zugeigenschaften	107
6.1.7	4-Punkt-Biegeeigenschaften	117
6.1.8	Ermüdungseigenschaften	118
6.2	Charakterisierung kupfergefülltes Polyamid 12	125
6.2.1	Bauteilmorphologie	125

6.2.2	Thermische Eigenschaften	129
6.2.3	Zugeigenschaften	134
6.2.4	Ermüdungseigenschaften	151
6.3	Schaltungsträgerspezifische Untersuchungen.....	157
6.3.1	Laserdirektstrukturierung und Metallisierung.....	157
6.3.2	Haftfestigkeit.....	171
6.3.3	Dielektrische Eigenschaften.....	175
6.3.4	Thermische Eigenschaften	177
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	180
8	Literaturverzeichnis	188
	Publikationen	209

Wiederkehrende Abkürzungen

®	Rechtsschutz
μ-CT	Röntgenmikrotomographie
%	Prozent
° C	Grad Celsius
3D	Dreidimensional
3D-MID	Three dimensional Molded Interconnect Device (dt. spritzgegossener Schaltungsträger)
bzw.	Beziehungsweise
CAD	Computer-aided design (dt. rechnerunterstütztes Konstruieren)
CNF	Carbon nanofiber (dt. Kohlenstoffnanofaser)
CNT	Carbon nanotube (dt. Kohlenstoffnanoröhrchen)
cP	Centipoise
CT	Compact tension (dt. kompakte Spannung)
Cu	Kupfer
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry (dt. dynamische Differenzkalorimetrie)
dt.	deutsch
EN	Europäische Norm
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
FR4	Flammgeschütztes glasfaserverstärktes Epoxidharz
Gew.%	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenenfalls
i. d. R.	in der Regel
ISO	International Organisation for Standardisation (dt. Internationale Organisation für Normung)
K	Kelvin
LCP	Liquid Crystal Polymer (dt. Flüssigkristallpolymer)
LDS	Laserdirektstrukturierung
LM	Lichtmikroskop
LPKF	Leiterplatten-Kopierfräsen
LPKF-LDS-Prototyping	Verfahren der LPKF Electronics AG zur Herstellung laserdirektstrukturierter Schaltungsträger

mm	Millimeter
mm ²	Quadratmillimeter
mm ³	Kubikmillimeter
MIPTEC	Microscopic Integrated Processing Technology (dt. mikroskopisch integrierte Prozesstechnologie)
N. N.	Nomen nominandum (dt. noch zu nennender Name)
PA 6	Polyamid 6
PA 11	Polyamid 11
PA 12	Polyamid 12
PA 2210 FR	Polyamid 2210 Flame Retardant (dt. Polyamid 2210 flammgeschützt)
PBT	Polybutylenterephthalat
PEEK	Polyetheretherketone
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylensulfid
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethane
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
RESS-Verfahren	engl. rapid expansion of a supercritical solution-Verfahren
s	Sekunde
SHS	self-propagating high temperature synthesis (dt. selbstausbreitende Hochtemperatursynthese)
SLM	selective laser melting (dt. selektives Laserschmelzen)
SLS	selektives Lasersintern
SMD	surface-mounted device (dt. oberflächenmontiertes Bauelement)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	thermogravimetrische Analyse
TPE	thermoplastisches Polyester-Elastomer
TPU	thermoplastisches Polyurethan
UV	Ultraviolettstrahlung
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel

Formelzeichen

A	Absorptionsgrad [%]
A_{Por}	Porengröße [m]
a	Risslänge (CT-Prüfkörper) [m]
a_0	Anfangsrisslänge (CT-Prüfkörper) [m]
a/w'	Risslängenverhältnis [m/m]
α	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient [ppm/K]
α_t	Temperaturleitfähigkeit [m ² /s]
β	Absorptionskoeffizient [1/m]
C	Nachgiebigkeit [1/Pa]
C_1	Materialkonstante im Paris Gesetz (Die Einheit ist vom Wert des Paris Parameters (m) abhängig.)
c_p	spezifische Wärmekapazität [J/gK]
CTOD	crack tip opening displacement (dt. Amplitude der Rissöffnung) [m]
CTOD_{max}	maximale Amplitude der Rissöffnung [m]
CTOD_{min}	minimale Amplitude der Rissöffnung [m]
d	Pulverpartikeldurchmesser [m]
d_{Cu}	Kupferpartikeldurchmesser [m]
d_L	Laserstrahldurchmesser [m]
d_{50}	mittlerer Partikeldurchmesser [m]
da	Rissverlängerung / Rissfortschritt [m]
da/dN	Rissausbreitungsgeschwindigkeit [mm/Schwingspiel]
dN	Schwingspiel [-]
D_F	dielektrischer Verlustfaktor [-]
D_K	Permittivitätszahl [-]
D_s	Schichtdicke [m]
δ_{opt}	optische Eindringtiefe [m]
$\delta_{\text{opt, res}}$	resultierende optische Eindringtiefe (Werkstoffverbund) [m]
$\delta_{\text{opt, 1}}$	optische Eindringtiefe von Werkstoffkomponente 1 [m]
$\delta_{\text{opt, 2}}$	optische Eindringtiefe von Werkstoffkomponente 2 [m]
δ_{th}	thermische Eindringtiefe [m]
ΔH_K	variable Kristallisationsenthalpie [J]
ΔK	Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors [MPa \sqrt{m}]
ΔK_0	Grenzwert von ΔK , bei $\Delta K < \Delta K_0$ kein Ermüdungsrisswachstum [MPa \sqrt{m}]
ΔK_{th}	Grenzwert von ΔK beim Einsetzen der Ermüdungsrissausbreitung [MPa \sqrt{m}]
ΔK_{krit}	Grenzwert von ΔK beim Einsetzen der instabilen Ermüdungsrissausbreitung (Risszähigkeit) [MPa \sqrt{m}]
ΔL	Längenänderung [m]
ΔQ	Wärmemenge [J]

ΔT	Temperaturdifferenz [K]
E_{mod}	Elastizitätsmodul [Pa]
E_A	Flächenenergiedichte des Lasers [J/mm ²]
E_{dyn}	dynamischer Elastizitätsmodul [Pa]
E_S	Streckenenergiedichte des Lasers [J/mm]
E_{th}	thermische Energie, die vom Laser zum Aufschmelzen des Materials aufgebracht werden muss [J]
E_V	Volumenenergiedichte des Lasers [J/mm ³]
ε_B	Bruchdehnung [%]
ε_{max}	Dehnung bei Erreichen der Zugfestigkeit [%]
f	Pulserfrequenz [Hz]
f_L	Pulsfrequenz des Lasers [Hz]
F_m	zum Rissfortschritt benötigte Maximalkraft [N]
F_{max}	Maximalkraft innerhalb einer Schwingung [N]
F_{min}	Minimalkraft innerhalb einer Schwingung [N]
η	Schmelzviskosität / Schmelzefließfähigkeit [P]
h_s	Hatchabstand / Scanlinienabstand [m]
$I(z)$	Intensität [W/m ²]
I_0	Ausgangsintensität [W/m ²]
K	Spannungsintensitätsfaktor [MPa \sqrt{m}]
K_{Ic}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor bei ebener Dehnung [MPa \sqrt{m}]
$K_{\text{Krist.}}$	Kristallinitätsgrad [%]
K_{max}	maximaler Spannungsintensitätsfaktor [MPa \sqrt{m}]
K_{min}	minimaler Spannungsintensitätsfaktor [MPa \sqrt{m}]
κ	Extinktionsindex [L/(mol cm)]
L_0	Ausgangslänge [m]
L_S	Scanvektorklänge [m]
λ_L	Wellenlänge [m]
λ_{th}	thermische Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
m	Paris Parameter [-]
m_K	Masse Kunststoffkomponente [kg]
m_M	Masse Metallkomponente [kg]
m_P	Pulvermasse [kg]
M_L	Masse des Prüfkörpers an Luft [kg]
M_t	Masse des Prüfkörpers nach Feuchtigkeitsaufnahme zum Zeitpunkt „t“ [kg]
N	Schwingzahl /-spiel [-]
N_P	Partikelanzahl [-]

P_{abs}	absorbierte Leistung [W]
P_L	Laserleistung [W]
R	Reflexionsgrad [-]
R	Spannungsverhältnis (CT-Prüfkörper) [-]
R_a	arithmetischer Mittenrauwert [m]
R_z	maximale Rauheitsprofiltiefe [m]
r	Partikelradius [m]
ρ	Festkörperdichte [kg/m^3]
ρ_B	Bauteildichte [kg/m^3]
ρ_K	Dichte Kunststoffkomponente [kg/m^3]
ρ_M	Dichte Metallkomponente [kg/m^3]
ρ_t	Pulverklopfdichte [kg/m^3]
σ_{max}	Zugfestigkeit [Pa]
σ_o	maximale Spannung [Pa]
σ_u	minimale Spannung [Pa]
T	Transmissionsgrad [-]
T_B	Bauraumtemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
T_K	Kristallisationspunkt [$^{\circ}\text{C}$]
T_m	Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]
T_P	Vorheiztemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
T_S	Probentemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
t	Prüfkörperdicke (CT-Prüfkörper) [m]
t_s	Schichtzeit [s]
t_{ww}	Laserwechselwirkungszeit [s]
U	Hilfsgröße [-]
V_G	Volumen Gesamtverbund [m^3]
V_K	Volumen Kunststoffkomponente [m^3]
V_L	Volumen des Prüfkörpers an Luft [m^3]
V_M	Volumen Metallkomponente [m^3]
V_P	Partikelvolumen [m^3]
v_s	Scangeschwindigkeit [m/s]
W	Prüfkörperbreite (CT-Prüfkörper) [m]
W_0	Prüfkörpergewicht vor Auslagerung [kg]
W_t	Prüfkörpergewicht zum Zeitpunkt „t“ [kg]
w'	effektive Prüfkörperbreite (CT-Prüfkörper) [m]
w_M	prozentualer Massenanteil Metallkomponente [%]
x_M	gewichtsbezogener Anteil der Metallkomponente [Gew.%]
z	Tiefe [m]

1 Einführung und Motivation

Zentraler Bestandteil eines jeden elektronischen Produkts sind Leiterplatten. Diese sind das funktionelle System aus dem Substratmaterial, den elektronischen Komponenten sowie den Kupferleiterbahnen [5]. Den größten Anteil an Substratmaterialien für Leiterplatten nehmen die flammgeschützten glasfaserverstärkten Epoxidharze (z. B. FR4) ein [6]. Diese bieten einen guten Kompromiss zwischen Preis und Leistung, werden jedoch ausschließlich als starr planare Baugruppen eingesetzt [6]. Damit bieten sie dem Konstrukteur hinsichtlich der Bauraumausnutzung nur relativ geringe Gestaltungsmöglichkeiten. Eine erste Alternative zur besseren Bauraumausnutzung sind starr-flexible Leiterplatten [5, 7, 8]. Bei der dreidimensionalen Montage werden dabei mehrere starre Schaltungsträger über flexible Elemente miteinander verbunden [5]. Noch mehr Gestaltungsfreiheit bieten starr-dreidimensionale Schaltungsträger, auch als 3D-MIDs (Molded Interconnect Devices) bezeichnet [4, 9, 10]. Dabei handelt es sich um räumlich spritzgegossene Schaltungsträger, die zum einen als Gehäuse bzw. Chassis und zum anderen als Schaltungs- und Bauteilträger dienen [4, 9]. Bei den zur Herstellung von 3D-MIDs verwendeten Materialien handelt es sich um speziell additivierte Kunststoffe, welche sich unter Einwirkung von Laserstrahlung direktstrukturieren und anschließend selektiv metallisieren lassen (Details vgl. Kapitel 2.2) [3]. 3D-MIDs bieten durch ihre Gestaltungsfreiheit zwar gute Möglichkeiten zur Reduzierung der Baugrößen elektronischer Produkte, sind jedoch durch das benötigte kostenintensive Spritzgießwerkzeug erst ab Losgrößen größer 10.000 Stück wirtschaftlich herstellbar [11]. Des Weiteren ergeben sich häufig lange Wartezeiten für die Spritzgießwerkzeugherstellung. Zudem sind nachträgliche Änderungen des Designs der 3D-MIDs i. d. R. nur durch aufwendige Änderungen oder gar Neugestaltung des Spritzgießwerkzeuges möglich.

Diese Nachteile könnten durch den Einsatz der additiven Fertigung wie z. B. dem selektiven Lasersinterprozess umgangen werden. Beim selektiven Lasersintern handelt es sich um den schichtweisen und werkzeuglosen Aufbau dreidimensionaler Geometrien aus einem CAD-Modell heraus [12]. Dieses Verfahren ermöglicht wie auch die anderen additiven Fertigungsverfahren eine nahezu uneingeschränkte geometrische Gestaltungsfreiheit bei der Bauteilgestaltung [12]. Dadurch können für den Verbraucher unverwechselbare und hochindividualisierte Produkte hergestellt werden. Durch die werkzeuglose Fertigung verringert sich zudem

die Zeit von der Produktidee bis hin zum fertigen Produkt [1, 2]. Firmen können durch die additive Fertigung schneller auf Markttrends reagieren [1, 2]. Dies ist besonders bei Konsumgütern wie z. B. im Elektronikbereich entscheidend. Mit zunehmender Verbesserung der additiven Fertigungsverfahren hinsichtlich Druckleistung, Formgenauigkeit, Prozessstabilität, Fertigungskosten und mechanischer Eigenschaften vergrößert sich das Einsatzgebiet vom Prototypenbau hin zur Fertigung von Funktionsbauteilen in Kleinst- und Kleinserien [13]. Dabei soll die additive Fertigung jedoch Verfahren wie das Spritzgießen nicht ersetzen, sondern eine Alternative darstellen [14, 15]. Das selektive Lasersintern könnte somit prozess-technisch eine Ergänzung für die Herstellung dreidimensionaler Schaltungsträger darstellen. Voraussetzung ist jedoch die Bereitstellung geeigneter funktionalisierter Materialien, vergleichbar zu denen zur Herstellung herkömmlicher 3D-MIDs. Ein bereits kommerziell etablierter Prozess zur Herstellung dreidimensionaler Schaltungsträger im selektiven Lasersinterverfahren ist der LPKF-LDS®-Prototyping Prozess [3]. Dabei wird der dreidimensionale Schaltungsträger mit herkömmlichen, kommerziell erhältlichen SLS-Pulvermaterialien im selektiven Lasersinterprozess gefertigt. Anschließend wird der Schaltungsträger mit einem speziellen Lack beschichtet und kann dann laserdirektstrukturiert und somit lokal metallisiert werden. Näheres zum Verfahren ist dem Stand der Technik in Kapitel 2.2.1.1 zu entnehmen. Dieses Verfahren benötigt den zusätzlichen Fertigungsschritt der Beschichtung, um laserdirektstrukturiert werden zu können. Daraus leitet sich der Bedarf an für die Laserdirektstrukturierung funktionalisierten Pulvern sowie an wissenschaftlichen Grundlagen hinsichtlich der Verarbeitung und der Eigenschaften daraus resultierender Prüfkörper ab.

Damit das selektive Lasersintern weiter etabliert werden kann, ist nicht nur eine breite Materialauswahl an technischen Thermoplasten notwendig, sondern auch eine deutliche Preisreduzierung der Materialien. Eine kostengünstige Pulverherstellung, die Funktionalisierung der Materialien sowie die prozesssichere Verarbeitung sind daher von entscheidender Bedeutung.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Leiterplatten allgemein

Elektronische Produkte sind im heutigen Alltag unerlässlich und werden auch in der Zukunft einen sehr hohen Stellenwert einnehmen. Leiterplatten sind dabei zentraler Bestandteil eines jeden elektronischen Gerätes. Ein Beispiel ist in Abbildung 1 dargestellt. Darin zu sehen ist ein Teil der Leiterplatte eines iPhone 7 [16].



Abbildung 1 Teil der Leiterplatte eines iPhone 7 (Bildquelle: [16]).

Leiterplatten dienen als mechanische Träger für die elektronischen Bauelemente und die Kupferleiterbahnen sowie als elektrischer Isolator zwischen den verschiedenen Kupferleiterbahnen und Bauelementen [5, 6]. Den größten Anteil an Leiterplattenmaterialien nehmen die Duroplaste ein [6]. So basieren die kommerziell am häufigsten eingesetzten Leiterplattensubstrate überwiegend auf glasfaserverstärktem Epoxidharz (auch als FR4 bezeichnet). Epoxidharze sind Reaktionsharze, welche mit einem Härter und gegebenenfalls Zusatzstoffen zu einem duroplastischen Kunststoff aushärten [6]. FR4-Substratmaterialien (FR steht für flame retardant (dt. flammhemmend)) werden für Standardelektronik hauptsächlich wegen ihrer guten mechanischen, elektrischen und physikalischen Eigenschaften und der relativ geringen Kosten verwendet [5, 6]. Sie bilden somit einen guten Kompromiss zwischen Preis und Leistung [6]. Neben dem standardmäßigen FR4 werden noch weitere Duroplaste wie Polyimid, Polyester und Polyethylenaphthalat eingesetzt [5, 6, 17, 18]. Darüber hinaus werden mittlerweile auch Thermoplaste wie Polytetrafluorethylen [6, 17, 18], flüssigkristalline Polymere [19-21], Polyetheretherketone [7, 19, 21-23] als Substratmaterialien eingesetzt. Zudem gelang es dem Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth umweltfreundliche Hochfrequenz- [24] und Hochtemperatur-Leiterplattenmaterialien [11, 25] auf Basis von

Hochtemperaturthermoplasten in einem kontinuierlichen Herstellungsverfahren zu entwickeln. Die Herstellung erfolgt dabei über eine Einheit zur direkten Kupferkaschierung, welche es ermöglicht, beidseitig kupferkaschierte thermoplastische Leiterplatten im kontinuierlichen Extrusionsprozess zu fertigen [26]. Darüber hinaus sind diese Substrate inhärent flammwidrig, recycelbar und durch thermische Umformung dreidimensional verformbar. Sie lassen sich somit aus dem starr planaren Zustand in einen starr dreidimensionalen Zustand überführen.

Prinzipiell lassen sich elektronische Baugruppen entsprechend der Geometrie ihrer Leiterplatten in starr planar, starr flexibel, flexibel planar und starr dreidimensional unterteilen (Abbildung 2) [5].

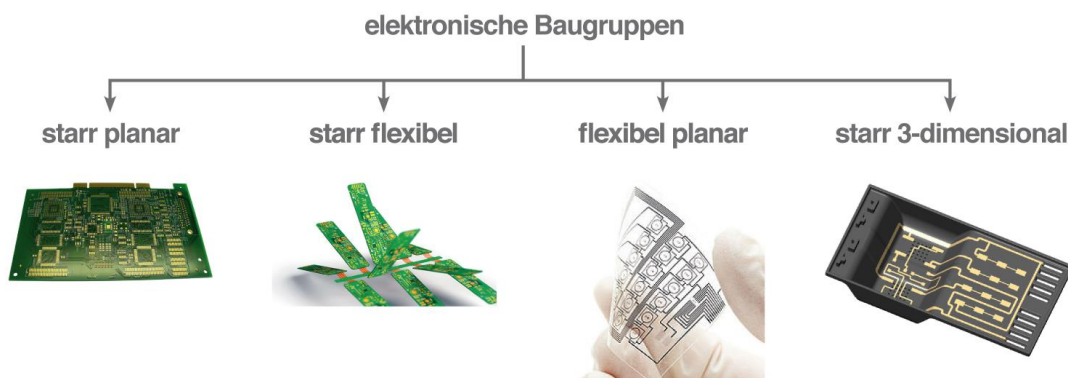


Abbildung 2 Einteilung elektronischer Baugruppen nach ihrer Leiterplattengeometrie nach [5] (Bildquellen: [27-30]).

Starr planare Baugruppen werden im Großteil aller elektronischen Anwendungen eingesetzt [11, 31]. Sie bieten jedoch dem Konstrukteur hinsichtlich der Bauraumausnutzung nur relativ geringe Gestaltungsmöglichkeiten. Eine erste Alternative zur besseren Bauraumausnutzung in Verbindung mit der Reduktion von Kabel- und Steckverbindungen sind starr-flexible Leiterplatten [5, 7, 8]. Bei der dreidimensionalen Montage werden dabei mehrere starre Schaltungsträger über flexible Elemente verbunden [5, 7, 8, 11]. Nachteil dieser Technologie sind die geringe realisierbare Lagenanzahl, da mit Zunahme der Lagen die Steifigkeit zunimmt, und die Übergänge zum flexiblen Bereich als Vias [6, 11]. Dadurch sind geschirmte Designs und die durchgängige Führung hoher Ströme nur sehr schwierig oder gar nicht auszuführen [11]. Noch mehr Gestaltungsmöglichkeiten bieten starr-dreidimensionale Schaltungsträger, auch als 3D-MIDs (Molded Interconnect Devices) bezeichnet [4, 9, 10], die im folgenden Kapitel erläutert werden.

2.2 Spritzgegossene dreidimensionale Schaltungsträger

Bei 3D-MIDs handelt es sich um räumlich spritzgegossene Schaltungsträger auf Basis von Thermoplasten (siehe Abbildung 3), die zum einen als Gehäuse bzw. Chassis und zum anderen als Schaltungs- und Bauteilträger dienen [4, 9].

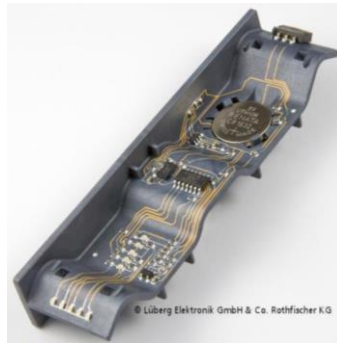


Abbildung 3 3D-MID: Dreidimensionaler spritzgegener Schaltungsträger mit laserdirektstrukturiertem Leiterbild (Bildquelle: [32]).

3D-MIDs weisen somit eine hohe Funktionsintegration auf. Darüber hinaus können durch Hinzugabe von Additiven in den Thermoplasten optische, mechanische, thermische und rheologische Funktionalitäten erzielt werden [4]. Mittlerweile wurde der Begriff „MID“, der ursprünglich für „Molded Interconnect Device“ stand, zum „Mechatronic Integrated Device“ erweitert [33]. Diese Bezeichnung bezieht weitere Herstellungsverfahren wie beispielsweise additive Fertigungsverfahren und auch weitere Materialien mit ein. Zur Herstellung der Schaltungsträger existieren somit verschiedene Verfahren, welche in Abbildung 4 zusammengefasst sind [34].

Die Herstellung des unbestückten MIDs umfasst somit drei Prozessschritte: erstens die eigentliche Herstellung des Schaltungsträgers, zweitens die Strukturierung und drittens die Metallisierung [4]. Die Bestückung erfolgt anschließend durch verschiedene Verbindungsverfahren wie Löten, Leitleben, Drahtbonden oder Einpresstechniken [35-37]. Die etabliertesten Verfahren zur Herstellung dreidimensionaler Schaltungsträger sind das Einkomponentenspritzgießen, das Zweikomponentenspritzgießen und das Insert-Molding [4]. Grundvoraussetzung für die Herstellung eines 3D-MID ist jedoch in der Regel ein speziell additiviertes Polymer [4]. Das Additiv ist dabei beispielsweise wie beim LPKF-LDS[®]-Verfahren [3, 4] ein Metall-

komplex. Studien von Ratautas et al. [38] testeten jedoch erfolgreich die selektive Metallisierung an spritzgegossenen Bauteilen aus mit mehrwandigen CNTs dotiertem Polypropylen.

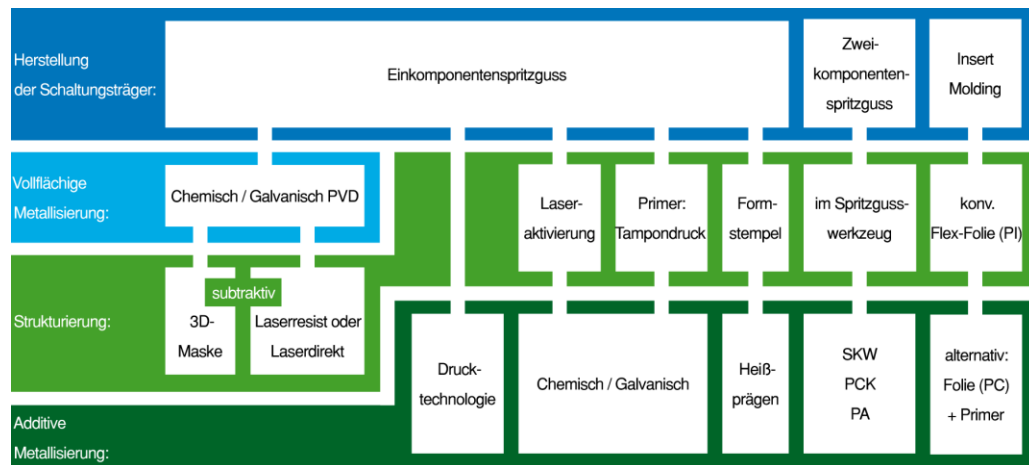


Abbildung 4 Auswahl einiger Herstellungsverfahren für 3D-MIDs nach [34].

Liegt der Schaltungsträger vor, so erfolgt im nächsten Prozessschritt die Strukturierung, d. h. die Aufbringung der Leiterbahnen. Die für 3D-MIDs angewendeten Verfahren lassen sich dabei in additive, semi-additive und subtraktive Laserstrukturierungsverfahren unterteilen (vgl. Abbildung 5) [4, 10].

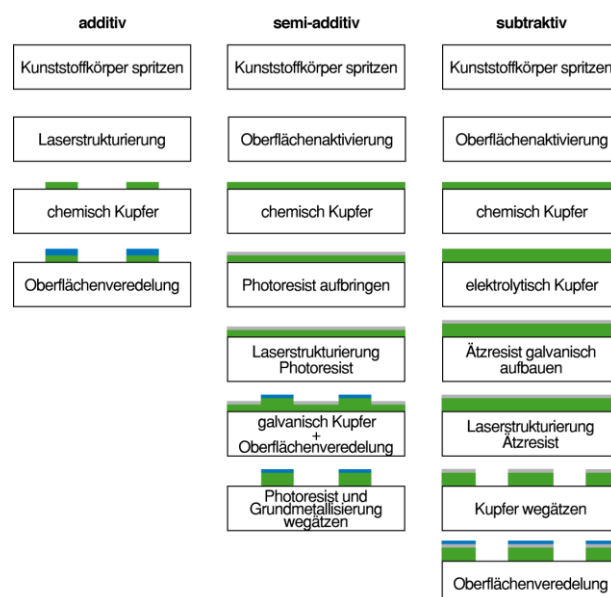


Abbildung 5 Prozessschritte der additiven, semi-additiven und subtraktiven Laserstrukturierungsverfahren nach [4, 10].

Die gängigsten additiven Strukturierungsverfahren sind das LPKF-LDS®- [3, 4] und das ADDIMID-Verfahren [39]. Des Weiteren kommt häufig das semi-additive MIPTEC-Verfahren [4, 40], vorwiegend für keramische Substratmaterialien, zum Einsatz.

2.2.1 Strukturierungsverfahren

2.2.1.1 Strukturierung mittels LPKF-LDS®-Verfahren

Das LPKF-LDS®-Verfahren erfolgt in vier Prozessschritten: 1. Spritzgießen, 2. Laserstrukturierung, 3. Metallisierung und 4. Oberflächenveredelung wie in Abbildung 6 dargestellt [3, 4, 41].



Abbildung 6 Prozessschritte beim LPKF-LDS®-Verfahren: 1. Spritzgießen, 2. Laserstrukturierung, 3. Metallisierung und 4. Oberflächenveredelung nach [3, 4, 41] (Bildquelle: [3]).

Nach Franke [4] erweisen sich vor allem die hohe Flexibilität, der Einsatz in Prototypen- und Serienfertigung, die Möglichkeit feinste Strukturen zu erzeugen und die hohe dreidimensionale Gestaltungsfreiheit als nennenswerteste Vorteile. Darüber hinaus liegt mittlerweile eine hohe Materialvielfalt vor, die sich von Standardkunststoffen wie ABS und PA bis hin zu Hochtemperaturkunststoffen wie LCP und PEEK erstreckt [4]. Was jedoch alle Materialien eint, ist ein zur Laserdirektstrukturierung notwendiges Additiv, das bereits während der Materialherstellung im Compoundierprozess hinzugegeben wird [42]. Nach Heininger et al. [42] sind die Thermoplaste mit einer metallorganischen Komplexverbindung additiviert, die gelöst oder feindispersiert im Material vorliegt. Dabei handelt es sich i. d. R. um eine Chelat-Komplex-Verbindung eines Edelmetalls auf z. B. Palladium- oder Kupfer-Basis [42, 43].

Beim LPKF-LDS[®]-Verfahren [3, 4, 41, 44, 45] erfolgt die Aktivierung dieser speziellen LDS-Kunststoffe mittels Laser. Der Prozessschritt der Laserdirektstrukturierung im LPKF-LDS[®]-Prozess ist nach Lietz [41] und Naundorf et al. [44] in Abbildung 7 dargestellt. Durch die Laserstrahlung wird eine physikalisch-chemische Reaktion [3, 41, 44] ausgelöst, die auf dem Prinzip der Ablation und der Keimaktivierung [4, 41, 44] beruht.

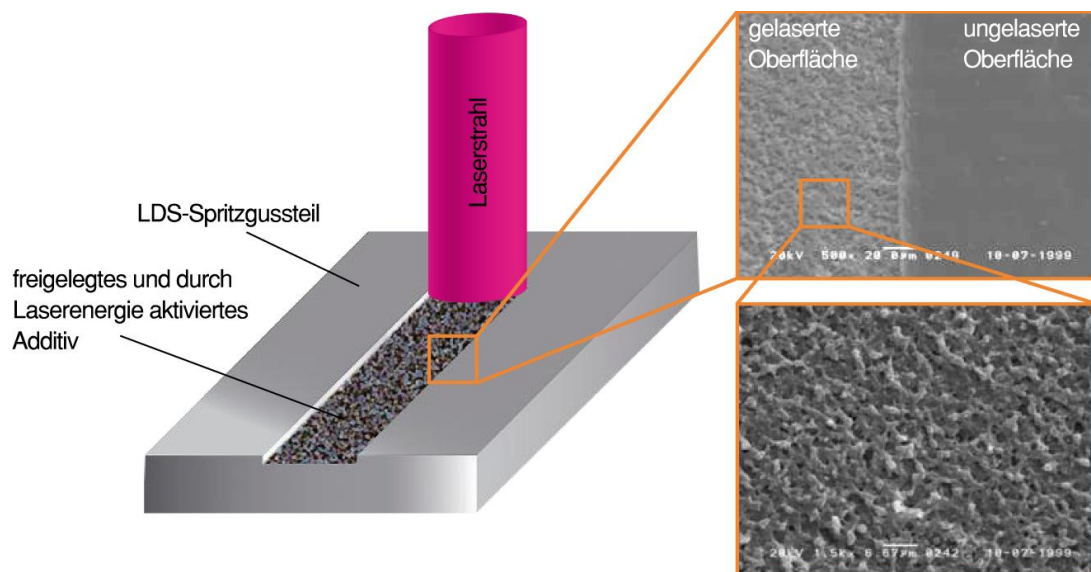


Abbildung 7 Prinzip der Laserdirektstrukturierung im LPKF-LDS-Prozess nach [3, 4, 41, 44, 45] (Bildquelle: [41]).

Die Ablation erfolgt mittels Nd:YAG-Laser, der eine Schicht von circa 1 – 2 µm abträgt [46]. Durch Absorption der Strahlungsenergie werden die Polymerelemente in Schwingungen versetzt und bei Erreichen einer Mindestenergie aufgebrochen [41, 42]. Dabei kommt es neben einer photochemischen Ablation auch zum Verdampfen des Materials [41, 42]. Dadurch werden die erzeugten metallischen Keime, die katalytisch aktiv sind, freigelegt [41, 42, 46]. Die Wirkungsweise der Laserstrahlung auf den LDS-Kunststoff ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Dabei wird die metallorganische Komplexverbindung durch die auftreffende Laserstrahlung in das Metallatom und organische Ligandenbruchstücke aufgespalten, sodass in den bestrahlten Bereichen an den Metallatomen eine selektive Metallabscheidung für nachfolgende Metallisierungsprozesse ermöglicht wird [41, 42, 44]. Zudem wird durch den Laserstrahl eine mikrorauhe Oberfläche des Kunststoffes erzeugt, die nachweislich Mikrokavitäten aufweist, sodass sich das Kupfer während der Metallisierung mit der Oberfläche haftfest verankern kann [3, 4, 41, 42, 44, 45].

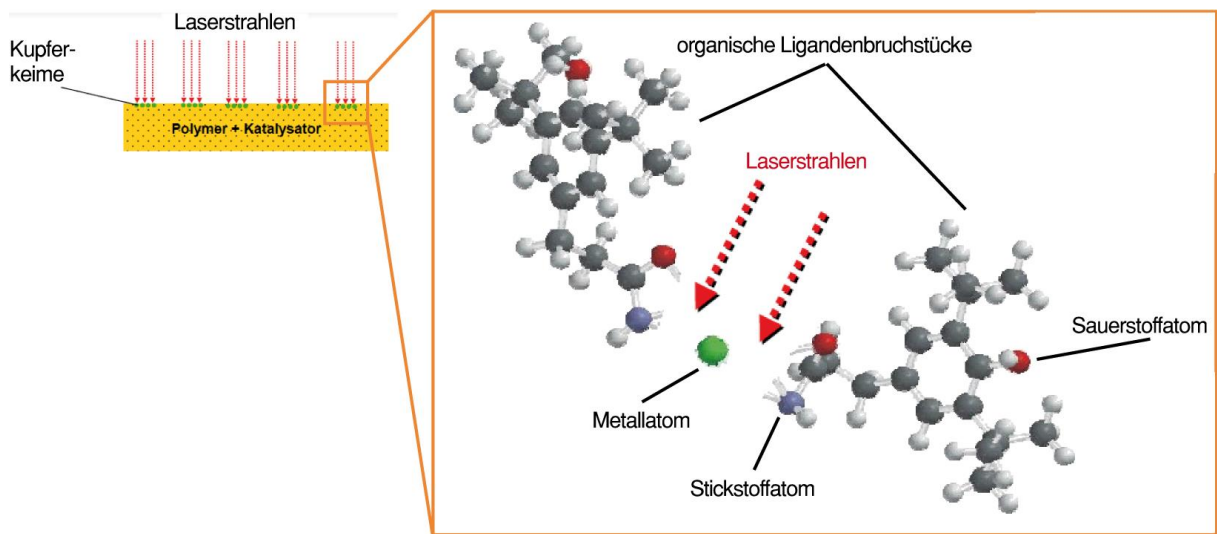


Abbildung 8 Wirkungsweise der Laserstrahlung auf den LDS-Kunststoff [41, 42, 44] (Bildquelle: [41]).

Wißbrock et al. [45] ermittelten in ihrer Studie, die in Tabelle 1 aufgeführten Materialkennwerte für ein spritzgegossenes 3D-MID aus PA 6 / 6T.

Tabelle 1 Zusammenfassung der Materialkennwerte des LDS-Kunststoffs PA 6 / 6T MID nach [45] und des LDS-Kunststoffs Ultramid® T 4381 LDS nach [47].

Eigenschaft	Einheit	PA 6/6T MID [45]	Ultramid® T 4381 LDS [47]
Bruchdehnung	%	> 10	2
Zugfestigkeit	MPa	70	110
E-Modul (Zug)	MPa	3400	9000
Dichte	kg/m ³	1158	1570
Haftfestigkeit	N/mm	> 1,2	-
Permittivitätszahl	-	3,55	4,44
Dielektrischer Verlustfaktor	-	0,0127 (@ 100 Hz)	0,0150 (@ 1 MHz)
Schmelzpunkt	° C	295	295
Leiterbahnbreite	µm	200	-
Leiterbahnaufbau	µm	4 Cu / 2 Ni / 0,1 Au	-

Darüber hinaus sind in Tabelle 1 die Materialkennwerte eines häufig für 3D-MIDs eingesetzten Spritzgussmaterials aufgeführt. Dabei handelt es sich um Ultramid® T 4381 LDS der BASF SE in Ludwigshafen, Deutschland. Dieses ist ein für den LDS-Prozess additiviertes

PA 6 / 6T, welches zusätzlich mit 10 Gew.% Glasfasern und 25 Gew.% mineralischen Füllstoffen verstärkt wurde.

Nach Borges [46] sind derzeitige Bearbeitungsgeschwindigkeiten von 4000 mm/s möglich, wobei sich die Bearbeitungsgeschwindigkeit mit Zunahme der Komplexität des 3D-MIDs verringert. Des Weiteren gilt, dass je größer der Winkel der zu bearbeitenden Fläche ist, desto schneller muss der Fokus in z-Richtung nachjustiert werden [46, 48]. Somit kann bei einem Winkel von 45° nur noch eine maximale Bearbeitungsgeschwindigkeit von 1500 mm/s erreicht werden [46].

Mittels Laserdirektstrukturierung können beim LPKF-LDS[®]-Verfahren [3, 4] aktuell Leiterbahnenbreiten von 150 μm und Zwischenräume von 200 μm problemlos realisiert werden. Aber auch deutlich schmalere Leiterbahnen und Zwischenräume von jeweils 75 μm konnten bereits seriell umgesetzt werden [3, 46]. Die technologische Grenze für die Leiterbahnenbreite liegt momentan jedoch bei 50 bis 55 μm [3, 46].

Damit das Potenzial der Laserdirektstrukturierung vollständig genutzt werden kann, müssen diverse Designregeln berücksichtigt werden [4]. Diese beginnen bereits beim Design des Spritzgießwerkzeuges. Im Folgenden werden nur einige Punkte angeführt. So sollte das Spritzgießwerkzeug frei von Kratzern und anderen Fehlstellen sein [4, 49, 50]. Auswerfer und Anspritzpunkte sollten so platziert werden, dass sie nicht unter Leiterbahnen verlaufen [4, 49, 50]. Des Weiteren sollten scharfkantige Übergänge (Kantenradius mindestens 150 μm [4]), Bindenähte, Fließlinien und Schlieren unter Leiterbahnen vermieden werden [4, 49, 50]. Darüber hinaus sollte die Oberflächengüte des Werkzeugs bei $R_z = 5 \mu\text{m}$ liegen und eine homogene Temperierung vorliegen [4, 49, 50]. Weitere Punkte die beim Bauteildesign greifen sind beispielsweise dünne und gleichmäßige Wandstärken [4, 49, 50]. Bei den Leiterbahnen sollte zudem ein Mindestabstand zu Wandungen von 150 μm bei einer Wandneigung von 45° und 250 μm bei einer 70° Wandneigung berücksichtigt werden [4, 49, 50].

Die Größe des zu strukturierenden MID-Bauteils hängt stark vom Scanvolumen des eingesetzten Lasersystems ab [50]. Beispielsweise ergibt sich für das System LPKF MicroLine-3D 160 Industrial ein maximales Scanfeldvolumen in Form eines Kegelstumpfes mit einem Grundflächendurchmesser von 160 mm, einer Höhe von 24 mm und einem Mantelflächenneigungswinkel zur Grundfläche von $77,4^\circ$ [48, 50]. Der Scanbereich des LPKF Fusion3D-

Lasersystems ist hingegen auf einen Quader von $160 \times 80 \text{ mm}^2$ begrenzt [3]. Darüber hinaus wird das Potenzial der Laserdirektstrukturierung durch den Einfallswinkel, d. h. dem Winkel zwischen der Senkrechten der zu aktivierenden Fläche und dem Laserstrahl, beeinflusst [51]. Nach der LPKF Laser & Electronics AG [51] ist eine prozesssichere Strukturierung nur gewährleistet, wenn der maximal mögliche Einfallswinkel eingehalten wird. Nur so kann ein ausreichender Energieeintrag erbracht werden, um den Kunststoff an der Bauteiloberfläche abzutragen und das LDS-Additiv zu aktivieren [3, 4, 50, 51]. Bei schräger Bestrahlung würde sich der Energieeintrag auf eine größere Fläche verteilen und gegebenenfalls nicht mehr zur Aktivierung ausreichen [3, 4, 50, 51]. Der Einfallswinkel sollte daher, wenn möglich 70° nicht übersteigen, ansonsten muss das Bauteil entsprechend rotiert werden [3, 4, 50, 51]. Des Weiteren ist ein maximaler Einfallswinkel von 13° zwischen der Horizontalen und dem Laserstrahl einzuhalten (vgl. Abbildung 9) [3, 4, 50, 51].

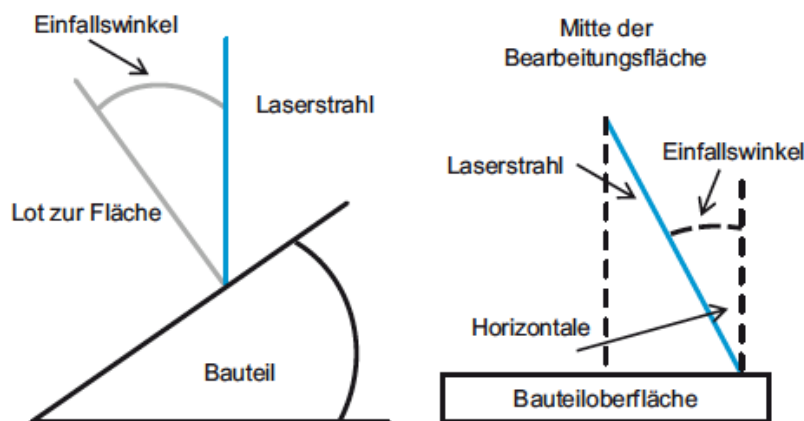


Abbildung 9 Designregeln für den Einfallswinkel der Laserstrahlung nach [3, 4, 50, 51] (Bildquelle: [4]).

Das LPKF-LDS[®]-Verfahren [3, 4] ermöglicht die Einbringung von Durchgangskontaktierungen, um die Oberflächen des MID-Bauteils zu verbinden. Nach Franke [4] ist es jedoch nur beim Kunststoff LCP möglich die Bohrungen für Durchgangskontaktierungen mit dem Laser einzubringen. Bei allen anderen LDS-Kunststoffen müssen diese über den Spritzguss oder aber mechanisch realisiert werden [4]. Zudem sind für die Durchgangskontaktierungen ebenfalls Designregeln zu beachten. So beträgt z. B. der minimale Bohrungsdurchmesser $300 \mu\text{m}$ und die Bohrungstiefe maximal $300 - 600 \mu\text{m}$ [4, 50]. Zudem muss bei der Bohrung ein mi-

nimaler Winkel von 30 ° berücksichtigt werden, damit die Bohrunginnenfläche erfolgreich metallisiert werden kann [4, 50].

2.2.1.2 Strukturierung mittels ADDIMID-Technologie

Die ADDIMID-Technologie ist ein weiteres Verfahren zur Strukturierung von spritzgegossenen als auch stereolithographisch hergestellten dreidimensionalen Schaltungsträgern [39, 52-54]. Die Prozesskette ähnelt sehr der des LPKF-LDS[®]-Verfahrens [3, 4]. Der verarbeitete Kunststoff ist jedoch mit einem Metallpulver additiviert, dessen Partikel in der Regel mit einem elektrisch isolierenden Hüllmaterial umgeben sind [39, 52-54]. Als zu beschichtende Partikel kommen bei dieser Technologie z. B. Feinstpulver aus Kupfer, Nickel oder Aluminium mit Partikeldurchmessern von 0,5 bis 1,2 µm zum Einsatz [39, 52-54]. Im Compoundierprozess wird der Kunststoff mit dem behandelten Metallpulver additiviert und anschließend im Spritzgießprozess zu dreidimensionalen Schaltungsträgern spritzgegossen [39, 52-54]. Die Strukturierung erfolgt wie im LPKF-LDS[®]-Verfahren [3, 4] mittels Nd:YAG-Lasersystem mit einer Wellenlänge von 1064 nm oder aber alternativ mittels CO₂-Lasersystem mit einer Wellenlänge von 10,6 µm. Dabei wird der Kunststoff sowohl abgetragen als auch das Additiv für die spätere Metallabscheidung aktiviert [39, 52-54].

Die ADDIMID-Technologie ist sehr flexibel und kann sowohl in der Serien- als auch in der Prototypenfertigung eingesetzt werden [39, 52-54]. Nach Amend et al. [39, 53-55] ist es darüber hinaus auf Grund der geringen Materialkosten für das Additiv (z. B. 16 €/kg für Aluminiumpulver) kostengünstiger als das LPKF-LDS[®]-Verfahren.

2.2.1.3 Weitere Strukturierungsverfahren

Weitere Strukturierungsverfahren, auf die jedoch nicht näher eingegangen werden soll, sind das semi-additive MIPTEC (Microscopic Integrated Processing Technology)-Verfahren [4, 40], subtraktive Laserstrukturierungsverfahren [4, 10], konventionelle Maskenbelichtungsverfahren [4, 10] sowie Drucktechniken wie das Aerosol-Jet[®]-Verfahren [4, 39, 56] und das Inkjet-Verfahren [4].

Ein weiteres Verfahren, das einen direkten Übergang zur selektiven Metallisierung bildet ist die im Rahmen des europäischen Appolo Projektes entwickelte SSAIL-Methode (eng. „Selec-

tive Surface Activation Induced by Laser“) [57, 58], welche die selektive Oberflächenaktivierung induziert durch Laserstrahlung ermöglicht. Größter Unterschied zu bisherigen Verfahren ist, dass diese Methode auf das Additivieren des Polymers verzichtet und somit für alle konventionellen Polymere Anwendung finden kann [57, 58]. Angewendet wurde sie zunächst auf PC/ABS-Substraten [57, 58]. Das Verfahren umfasst dabei 4 Schritte: 1. Oberflächenbehandlung mit einem Picosekunden-Laser, 2. Chemische Aktivierung der behandelten Flächen in einer gering konzentrierten palladiumfreien Lösung, 3. Spülen des Substrats zur Entfernung der Aktivierungsmoleküle von der unbehandelten Oberfläche, 4. Beschichtung des Substrats in einem stromlosen Kupferbad [57, 58], vergleichbar zum LPKF-LDS®-Verfahren [3, 4].

2.2.2 Metallisierungsverfahren

Im Anschluss an eine erfolgreiche Aktivierung erfolgt die Metallisierung des aktivierten Schaltungsträgers. Dafür wird der Schaltungsträger zunächst gereinigt, um jegliche Verschmutzungen zu entfernen, welche die Metallisierung behindern könnten [4, 59]. Dazu können von nasschemischen Verfahren über Wasserstrahl- bis hin zu CO₂-Schneestrahilverfahren die verschiedensten Verfahren zur Reinigung eingesetzt werden [4, 59]. Dabei muss darauf geachtet werden, die aktivierte Kunststoffoberfläche durch die Reinigung nicht zu deaktivieren [4, 59].

Das am häufigsten eingesetzte Verfahren ist die nasschemische Reinigung [4, 59]. Dabei wird das Bauteil in einem wässrigen, netzmittelhaltigen Reinigungsmedium unter Ultraschall- und Temperatureinwirkung gereinigt [4, 59].

Bei der Wasserstrahlreinigung wird das Bauteil mit Wasserdruck von bis zu 150 bar gereinigt [4, 59]. Es ist das kostengünstigste Reinigungsverfahren, eignet sich jedoch nicht für miniaturisierte Bauteile, da diese beschädigt werden könnten [4, 59].

Die CO₂-Schneestrahlsreinigung eignet sich besonders gut für 3D-Bauteile mit Pitches < 250 µm [4, 59, 60]. Dabei wird flüssiges Kohlendioxid durch eine Düse geleitet und entspannt beim Austritt zu einem Schnee / Gas-Gemisch [4, 59, 60].

Im Anschluss an die Reinigung erfolgt die Metallisierung. Diese erfolgt häufig chemisch - galvanisch. Aufgrund der guten elektrischen Isolationseigenschaften von Kunststoffen wird jedoch eine galvanische Metallisierung bei MIDs erschwert, sodass häufig außenstromlose

Metallisierungsbäder eingesetzt werden [61]. Diese ermöglichen in der Regel homogene Schichtdicken und funktionieren unabhängig von der Komplexität des zu metallisierenden Bauteils [61]. Die Badlösung zur außenstromlosen Metallisierung besteht aus einer wässrigen Metallsalzlösung, einem Reduktionsmittel und verschiedenen Additiven wie Komplexbildnern und Stabilisatoren [61]. Die zur Metallisierung notwendigen Elektronen werden dabei durch das Reduktionsmittel des Bades bereitgestellt [61]. Die Badlösung muss zur erfolgreichen Metallisierung so eingestellt werden, dass die Metallisierung nur an katalytisch aktiven Bereichen wie den laseraktivierten Bereichen stattfindet [61]. Ein typischer Schichtaufbau für die Leiterbahnen ist eine Kupferschicht von $8 \pm 3 \mu\text{m}$, gefolgt von einer Nickel-Phosphor-Trennschicht von $8 \pm 3 \mu\text{m}$ und einer Goldschicht von $0,1 \pm 0,01 \mu\text{m}$ [49]. Für höhere Stromtragfähigkeiten kann zudem eine galvanische Nachverstärkung der Kupferschicht erfolgen [49].

Die angeführten Studien haben jedoch noch nicht ausreichend gezeigt wie viel Füllstoff in welcher Partikelgröße notwendig ist, um ausreichend leitfähige Pfade für die Metallisierung der Compounds zu schaffen. Hilarius [62] untersuchte in seiner Studie die elektrischen Eigenschaften kohlenstoffbasierter Füllstoffnetzwerke in Polycarbonat. Er zeigte darin auf, dass anders als in der Perkolations-theorie in realen Systemen, welche eine endliche Größe aufweisen, die Größenverhältnisse und die geometrischen Formen von Füllstoffen berücksichtigt werden müssen [62]. Dazu führte er das in Abbildung 10 dargestellte Beispiel an.

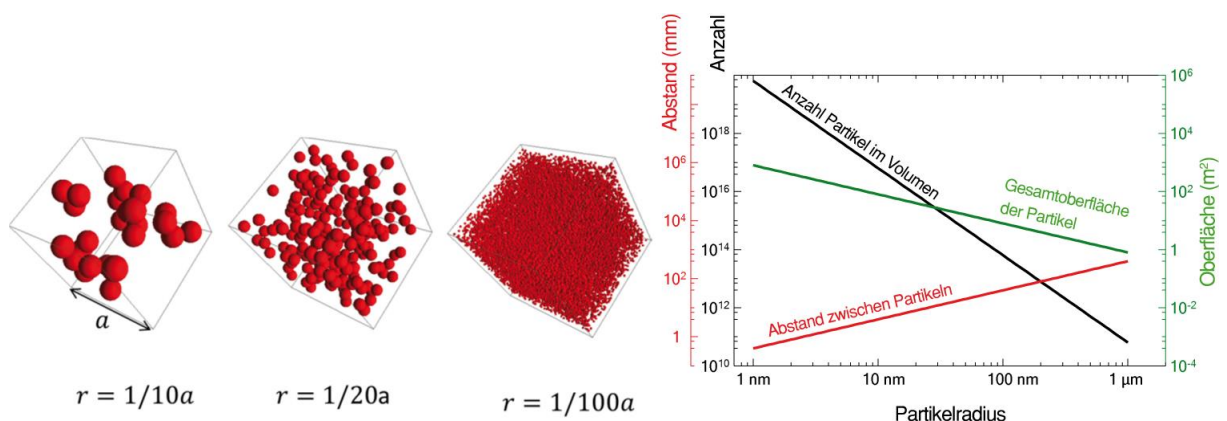


Abbildung 10 Schematische Darstellung des Einflusses der Abnahme des Partikelradius (r) von Kugeln auf die Partikeloberfläche, den mittleren Abstand und die Anzahl der Partikel in einem konstanten Volumen (1 cm^3) bei einer Füllstoffkonzentration von 20 % (Bildquelle: [62]).

Darin wird deutlich gezeigt, dass sich mit Veränderung des Partikelradius auch die Partikelanzahl, der Partikelabstand und die Gesamtoberfläche aller Partikel bei einem konstanten Volumen von beispielsweise 1 cm^3 und einer konstanten Füllstoffkonzentration von beispielsweise 20 % verändern [62]. Demnach erhöht sich bei geringer Partikelgröße die Anzahl der Partikel im betrachteten Volumen, wodurch sich der mittlere Abstand zwischen den einzelnen Partikeln verringert [62]. Darüber hinaus erhöht sich die Gesamtoberfläche aller Partikel und damit die für Wechselwirkungen zur Verfügung stehenden Grenzflächen [62].

Die Untersuchungen von Hilarius [62] legen somit nahe bei einer Füllstoffkonzentration von 20 % Partikelgrößen $< 200 \text{ nm}$ zu verwenden, um eine entsprechend hohe Anzahl von Partikel im Volumen vorliegen zu haben, die Leitpfade ausbilden können. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Untersuchungen an Prüfkörpern erfolgten, die durch Schmelzemischen und Heißpressen hergestellt wurden. Bei Übertragung auf den selektiven Lasersinterprozess müssen jedoch die Vermischung mit einem Polymerpulver sowie die Wechselwirkungen mit der Laserstrahlung berücksichtigt werden.

2.2.3 Bestückungsverfahren

An die Metallisierung schließt sich als nächster Prozessschritt die Bestückung an. Das zur Bestückung gewählte Verfahren ist dabei besonders von der Wärmebeständigkeit des LDS-Kunststoffes abhängig [3]. Die für das LPKF-LDS[®]-Verfahren erhältlichen Compounds basierend auf LCP, PA 6 / 6T oder PBT/PET-Blends sind beispielsweise reflow-lötfähig bei 235 °C [3]. Die Bestückung von MIDs ist prinzipiell mit den bekannten Technologien, darunter besonders die SMD-Bestückung und das Bonden, der Leiterplattentechnik möglich [3, 4]. Auch Verfahren wie Leitleben, selektives Laserlöten und Konvektionslöten kommen zum Einsatz [49]. Weitere Informationen lassen sich [4] entnehmen.

2.3 Additiv gefertigte dreidimensionale Schaltungsträger

Die Einbindung additiver Fertigungsverfahren in die Herstellung dreidimensionaler Schaltungsträger ermöglicht eine hohe Designfreiheit und kurze Prozesszeiten [1]. In diesem Kapitel werden erste Verfahren zur Herstellung additiv gefertigter Schaltungsträger aufgeführt.

Die ADDIMID-Technologie [39] (vgl. Kapitel 2.2.1.2) und das Aerosol-Jet[®]-Verfahren [4, 39, 56] zur Strukturierung wurden bereits erfolgreich auf additiv gefertigte dreidimensionale Schaltungsträger übertragen. So konnten beide Strukturierungsverfahren auf stereolithographisch hergestellte Bauteile übertragen werden [39, 53, 54].

In experimentelle Studien [39, 53-55, 63] zur Anwendung der ADDIMID-Technologie konnten im Stereolithographieverfahren Schaltungsträger aus kommerziellen Hochleistungsharzen (Somos NanoTool, Accura Bluestone) mit Füllstoffgehalten von 1, 2, 5 und 10 Gew.% Aluminiumpulver (Aluminiumfeingrieß der Firma Ecka Granules GmbH) mit einem Partikeldurchmesser von 1,5 µm hergestellt werden. Dabei wurden die Schlussfolgerungen erzielt, dass bereits 1 Gew.% des Aluminiumpulvers ausreichte, um eine durch Laserdirektstrukturierung erzeugte Oberfläche erfolgreich zu metallisieren [39, 53-55]. In Verbindung mit entsprechender Reinigung und Deaktivierung der Bauteiloberfläche vor der Laserstrukturierung, konnten Leiterbahnen mit hoher Leitfähigkeit ohne Fremdabscheidungen erzeugt werden [39, 53-55]. Die Haftfestigkeit zwischen Substrat und Metallisierung, Leiterbahnwiderstände (0,14 – 0,16 Ω), sowie die zur Bauteilentfernung nötige Scherkraft (7,1 – 14,3 N) erfüllten die Anforderungen an 3D-MID-Applikationen [39, 53-55].

Amend et al. [39, 56] übertrugen in experimentellen Studien erfolgreich das Aerosol-Jet[®]-Verfahren auf stereolithographisch hergestellte Schaltungsträger. Beim Aerosol-Jet[®]-Verfahren werden spezielle Tinten (Aerosole aus niederviskosen (0,7 cP) oder normalviskosen (2500 cP) Schichtwerkstoffen generiert / Partikelgröße circa 50 nm) direkt auf die Substratoberfläche aufgebracht und anschließend in thermischen Sinterprozessen in Öfen oder mit selektiven Sintermethoden wie Licht- oder Laserlötssystemen ausgehärtet [4, 64]. Hinsichtlich Haftfestigkeit, Geometrie der Leiterbahnen und Zuverlässigkeit erreichten Amend et al. [39, 56] ebenfalls die Standards für MID-Applikationen.

Die LPKF Laser & Electronics AG adaptierte das LPKF-LDS[®]-Verfahren auf selektiv laser- gesinterte Bauteile und ermöglicht somit die schnelle und wirtschaftliche Herstellung von 3D-Prototypen per Laserdirektstrukturierung [3, 41]. Der gedruckte Grundkörper (z. B. aus Polyamid 12) wird nach dem Drucken mit einem LPKF Proto-Paint LDS-Lack überzogen. Dieser Lack beinhaltet das zur Laseraktivierung notwendige LDS-Additiv [3, 41]. Dabei reicht bereits eine Lackierung für eine gute Beschichtung aus [3, 41]. Die Schichtdicke der Lackierung beträgt dabei nach Lietz [41] 25 – 40 µm. Nach Aufbringung des Lackes muss das Bauteil für

circa drei Stunden bei 70 °C im Ofen getrocknet werden und kann dann mittels Laser wie beim LPKF-LDS®-Verfahren an Spritzgusskörpern strukturiert werden (vgl. Kapitel 2.2.1.1) [41]. Im Anschluss werden die Bauteile im LPKF ProtoPlate-System metallisiert [3, 41]. Dazu werden die Bauteile bei 42 °C in eine spezielle Badlösung gehängt, in der Kupferschichten zwischen 3 – 15 µm erzeugt werden können [3, 41, 65]. Die Prozesskette des LDS-Prototyping ist in Abbildung 11 dargestellt.

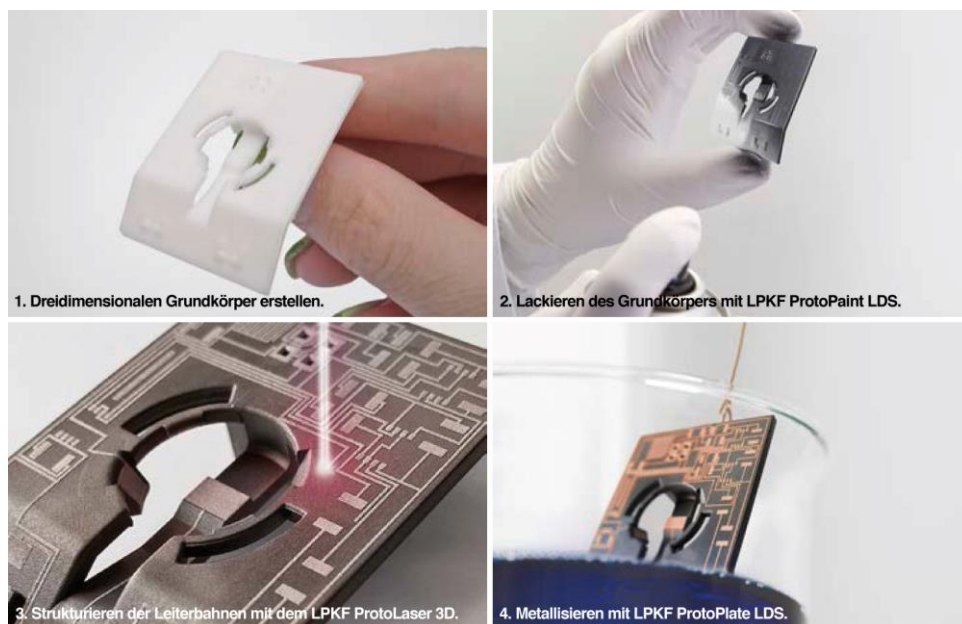


Abbildung 11 LDS-Prototyping Prozess (Bildquelle: [3]).

Das in Prozessschritt 4 verwendete ProtoPlate LDS®-Verfahren wurde speziell für das LDS-Prototyping entwickelt. Es handelt sich dabei um ein Metallisierungsbad zur Verkupferung von LPKF-LDS®-strukturierten Bauteilen. Die Badlösung besteht aus drei Komponenten, die auf Enthone LDS Cu 400 PC basieren [3, 66]. Nach Vermischen der Komponenten bleibt das Bad für circa drei Stunden aktiv. Es ermöglicht Kupferschichtdicken von bis zu 15 µm [66]. Das LDS-Prototyping ermöglicht zudem Dank der additiven Fertigung schnellere Designzyklen und günstigere Kleinserien [3, 67]. Mit der Technologie sind minimale Leiterbahnenbreiten von 0,3 mm und minimale Leiterbahnabstände von 0,3 mm möglich [3, 41, 65].

Im AiF-Forschungsvorhaben „PROMID – Herstellung funktionaler Schaltungsträger mittels Rapid Prototyping für MID-Anwendungen“ untersuchten Schmidt et al. [68] die Herstellung von Polyamid- (PA), Polybutylenterephthalat- (PBT) und Polyphenylensulfid- (PPS) Verbun-

den zur Herstellung dreidimensionaler Schaltungsträger im selektiven Lasersinterverfahren sowie im Fused Deposition Modeling (FDM). Dabei wurde unter anderem das kommerzielle Polyamid 12-Pulver PA 2200 der EOS GmbH in Krailling, Deutschland, mit Aluminiumfeinstpulver mit einer mittleren Partikelgröße von $1,2\text{ }\mu\text{m}$ (Granules ME 026 der Eckart GmbH in Hartenstein, Deutschland) mittels Taumelmischer vermischt. Mit diesem Verfahren wurden Pulver-Verbunde mit Füllstoffgehalten von 1, 5, 10 und 20 Gew.% Aluminiumfeinstpulver erstellt. Zudem wurden Pulver-Verbunde aus PA 2200 mit 5 Gew.% eines LDS-Additivs der LPKF Laser & Electronics AG (Garbsen, Deutschland) beziehungsweise mit 5 Gew.% SiO_2 -beschichtetem Aluminiumfeinstpulver hergestellt und untersucht. Sowohl das Additivieren mit Aluminiumpartikeln als auch mit LDS-Aktivatoren führte zunächst zu Verarbeitungsproblemen im SLS-Prozess [68]. Erst durch SiO_2 -Verkapselung der Aluminiumpartikel konnten die Pulver-Verbunde verarbeitet werden [68]. Die Prüfkörper konnten erfolgreich laseraktiviert und metallisiert werden. Für den Verbund aus PA 2200 mit 5 Gew.% SiO_2 -beschichtetem Aluminiumfeinstpulver wurden im Schälversuch Haftfestigkeiten von $0,22 - 0,27\text{ N/mm}^2$ für Leiterbahndicken von $30\text{ }\mu\text{m}$ erzielt [68].

Gath et al. [69-71] verfolgten die Herstellung von funktionellen LDS-Pulverwerkstoffen auf Basis von PBT (Polybutylenterephthalat, Typ Pocan B1300, LANXESS AG) und PA 12 (Polyamid 12, Typ PA 2200, EOS GmbH). In diese Pulver wurden die LDS-Additive Typ 2 (Korngröße $\sim 1500\text{ nm}$) und Typ 4 (Korngröße $\sim 700\text{ nm}$) der LPKF Laser & Electronics AG (Garbsen, Deutschland) in Füllstoffgehalten von 4, 6, 8 und 10 Gew.% eingemischt. Die Einmischung der Additive in das kommerzielle PA 12-Pulver beziehungsweise in das kryogen gemahlene PBT-Pulver erfolgte über das Trockenmischverfahren. Die verschiedenen Pulver-Verbunde wurden anschließend im selektiven Lasersinterprozess verarbeitet. Aufgrund der schlechten Fließfähigkeiten und Schüttdichten der Pulver konnten nur die Pulvermischungen mit dem Additiv Typ 2 erfolgreich zu Zugprüfkörpern verarbeitet werden [70]. Die ermittelten Elastizitätsmoduln lagen zwischen $1500 - 2000\text{ N/mm}^2$, die Bruchspannungen im Bereich von $40 - 50\text{ N/mm}^2$ und die Bruchdehnungen zwischen $10 - 15\text{ }\%$ [70]. Mittels LPKF-LDS[®]-Verfahren konnten nach [69] für den Pulververbund aus PA 2200 mit 10 Gew.% Additiv Typ 4 Schichtdicken von $\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ erreicht werden und für Prüfkörper auf Basis von PBT konnten mit 8 Gew.% Additiv Typ 4 Schichtdicken von durchschnittlich $6\text{ }\mu\text{m}$ [71] erzielt werden. Darüber hinaus wurden überdurchschnittlich hohe Haftfestigkeiten von $1,0 - 1,6\text{ N/mm}^2$ [71] zwischen Metallisierung und Polymermatrix erzielt, die sich auf Hinterschneidungen an der

Prüfkörperoberfläche zurückführen ließen [69]. Die Materialkennwerte der in den Studien von Schmidt et al. [68] und Gath et al. [69-71] entwickelten Pulver-Verbunde sind zusammenfassend in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 Zusammenfassung der Materialkennwerte von experimentellen SLS-Pulvern für die Laserdirektstrukturierung von lasergesinterten Bauteilen nach [68] und [69-71].

Eigenschaft	PA 2200 + 4 – 8 Gew.% LDS-Additiv Typ 2 [70]	PA 2200 + 10 Gew.% LDS-Additiv Typ 4 [69]	PBT + 8 Gew.% LDS Additiv Typ 4 [71]	PA 2200 + 5 Gew.% Al/SiO₂ [68]
Fertigungsprozess	SLS	SLS	SLS	SLS
Bruchdehnung [%]	10 – 15	-	-	-
Zugfestigkeit [MPa]	40 – 50	-	-	41 – 44
Elastizitätsmodul (Zug) [MPa]	1500 – 2000	-	-	-
Dichte [kg/m ³]	900 – 950	-	-	930 – 950
Leiterbahndicke [µm]	-	~ 8	~ 6	30
Haftfestigkeit [N/mm ²]	-	1 – 1,6	1 – 1,6	0,22 – 0,27

Zusammenfassend zeigt sich, dass das Additivieren von SLS-Pulvern zur Laserdirektstrukturierung prinzipiell möglich ist. Es treten jedoch häufig Probleme während der Verarbeitung im SLS-Prozess auf. Im Folgenden werden daher der selektive Lasersinterprozess, seine Prozessparameter und deren Zusammenhänge mit den resultierenden Bauteileigenschaften betrachtet.

2.4 Selektiver Lasersinterprozess

Generell werden im Deutschen die verschiedenen Fertigungsverfahren sehr detailliert in DIN 8580 [72] aufgeführt und untergliedert [12, 72, 73]. Die generativen Fertigungsverfahren lassen sich jedoch entsprechend der Erzeugung ihrer Geometrie nach Burns [74] in: subtraktive, additive und formative Fertigungsverfahren einteilen. Im Fall der additiven Fertigungsverfahren wird die gewünschte Geometrie durch Aneinanderfügen von Volumenelementen erzeugt und wird daher auch als Schichtbauverfahren bezeichnet [12, 75]. Die grundlegenden Prozessschritte [76] sind in Abbildung 12 dargestellt.

Das gewünschte Bauteil wird zunächst als CAD-Modell (1) z. B. in der Software AutoCAD generiert und als STL-Format abgespeichert [12, 76]. Danach erfolgt das Slicing (2) d. h. das Überführen des CAD-Modells in ein Schichtmodell z. B. mittels der Software Slic3r. Aus dem Schichtmodell (3) erfolgt anschließend der schichtweise Aufbau des eigentlichen Bauteils (4) [12, 76]. Schritt 4 ist detailliert in Abbildung 13 dargestellt.

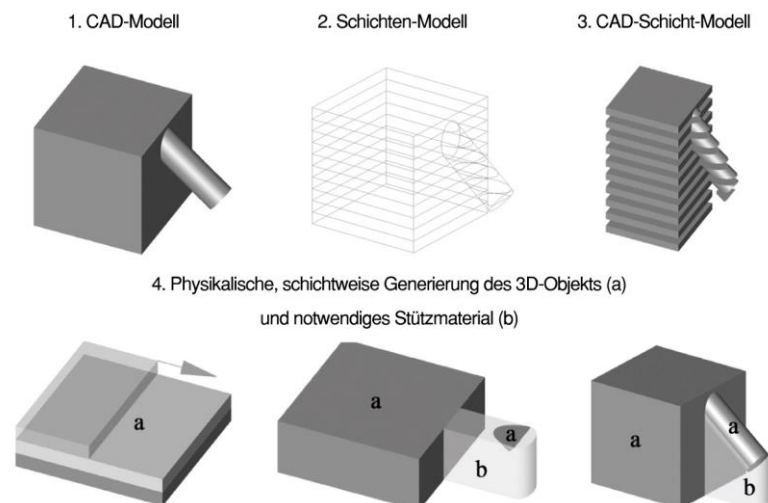


Abbildung 12 Schematische Darstellung der Prozessschritte beim selektiven Lasersintern (Bildquelle [76]).

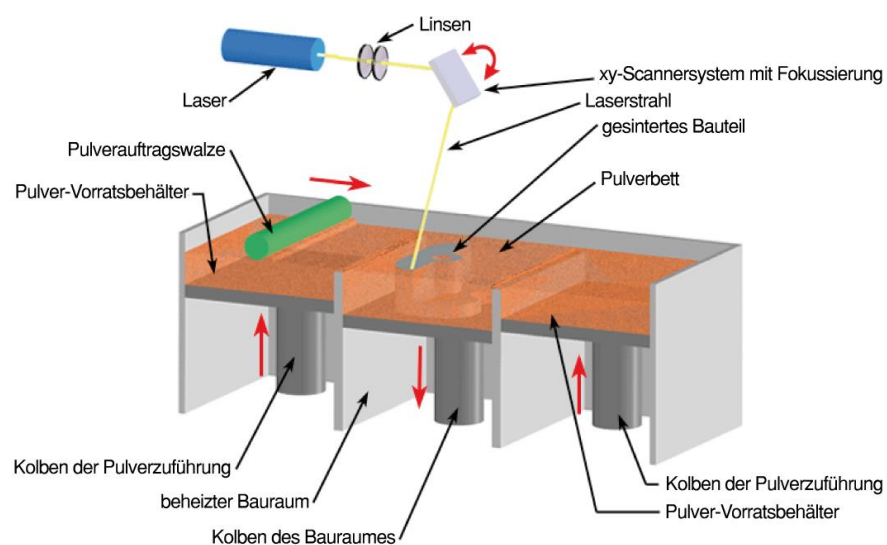


Abbildung 13 Schematische Darstellung des Prinzips des selektiven Lasersinterprozesses (Bildquelle: [77]).

Der Lasersinterprozess lässt sich dabei in drei Phasen unterteilen: Vorheizphase, Bauphase und Abkühlphase [14, 78-81].

Vorheizphase: In der Vorheizphase wird das Pulver zunächst auf eine Temperatur knapp unterhalb der Kristallitschmelztemperatur bzw. bis zur Glasübergangstemperatur erwärmt [12, 14, 82, 83]. Dieses Temperaturfenster variiert in Abhängigkeit von der Kristallinität [84, 85]. Im Fall teilkristalliner Thermoplaste sind oberhalb der Glasübergangstemperatur die amorphen Anteile bereits erweicht und die kristallinen Anteile in fester Phase [75, 86]. Die Temperaturregelung erfolgt durch in der Baukammer installierte Heizsysteme, welche die Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr während des Prozesses regulieren [14, 87]. Die Baukammer wird auf die Prozesstemperatur erwärmt und dann mit Stickstoff gespült, sodass der eigentliche Bauprozess unter Stickstoffatmosphäre (je nach Material 0,1 bis 3,5 % Restsauerstoffgehalt) erfolgt [12, 14, 76]. Dies dient nicht nur zur Vermeidung von Pulverexplosionen und Oxidationsvorgängen bzw. oxidativem Abbau des Polymers, sondern auch zur Reduzierung von Prozesseinflüssen durch inhomogenes Vorheizen [14, 87-89]. Bei teilkristallinen Thermoplasten ist darauf zu achten, dass neu aufgetragenes Pulver schnell über die Kristallisationstemperatur erwärmt wird, um ein Abkühlen und Kristallisieren bereits aufgeschmolzener Pulverpartikel und damit ungleichmäßigen Bauteilschwund zu verhindern [90, 91].

Bauphase: In der Bauphase erfolgt die dreidimensionale Generierung des Bauteils aus einem Kunststoffpulver mit typischen Partikeldurchmessern von 20 – 100 µm heraus [12, 92]. Der Bauprozess erfolgt i. d. R. bei Umgebungsdruck [12, 14]. Die Bauphase beginnt mit der Absenkung der Bauplattform um eine Schichtdicke von i. d. R. 60 – 180 µm [14, 75]. Im nächsten Schritt wird mittels Walzen- bzw. Beschichtersystem Kunststoffpulver aus einem Pulvervorratsbehälter sukzessiv in dünnen Schichten (~ 100 µm [92]) auf die Bauplattform aufgetragen [12, 14, 75]. Anschließend wird die aufgetragene Pulverschicht auf Prozesstemperatur vorgeheizt, bis ein stabiles Solltemperaturniveau mit homogener Temperaturverteilung vorliegt [14, 82]. Nach Erreichen des stabilen Solltemperaturniveaus wird die aktuelle / oberste Pulverpartikelschicht unter Wärmeeintrag durch eine Laser-Scanner-Einheit zeilenweise abgefahren [12, 14, 75]. Dabei werden die kristallinen Anteile [85, 93-95] der Kunststoffpulverpartikel in Abhängigkeit des Energieeintrages und der Materialeigenschaften durch den Temperaturanstieg lokal versintert bzw. an- / aufgeschmolzen [12, 14, 95]. Wobei teilkristalline Thermoplaste aufgrund ihrer Molekularstruktur nicht graduell mit Erhöhung der Temperatur

erweichen, sondern fest bleiben bis der Schmelzpunkt erreicht ist und dann schlagartig in einen viskosen Flüssigzustand übergehen [96]. Aufgrund der geringen Viskosität teilkristalliner Thermoplaste kommt es durch den Energieeintrag des Lasers zur Filmbildung und zum Zusammenfließen der einzelnen Partikel [75, 95, 96] sowie nach Kruth et al. [96] zur Ausbildung von Sinterhälsen. Ist der Wärmeeintrag ausreichend, so schmilzt die gesamte Pulverschicht auf und überlappt bzw. verbindet sich mit der vorherigen Schicht [96]. Im Fall amorpher Thermoplaste würde es nur zur Ausbildung von Sinterhälsen kommen, wodurch selektiv lasergesinterte Bauteile aus amorphen Thermoplasten niedrigere Bauteildichten und eine höhere Oberflächenrauigkeit aufweisen [75, 97-99].

Ein idealer Bauprozess führt zu dem modellhaften Zustand des quasi-isothermen Lasersinterns, in dem Schmelze und festes Pulver gleichzeitig vorliegen [82, 85, 93, 94, 100]. Der Bauprozess erfolgt in diesem Fall in einem Zweiphasenmischzustand [82, 85, 93, 94, 100]. Der Energieeintrag durch den Laser ermöglicht somit das Überschreiten des Phasenübergangs [82, 85, 93, 94]. Als Folge schmilzt der bestrahlte Bereich auf ohne, dass sich das umliegende Pulverbett in der Temperatur erhöht [93]. Gemäß Schmachtenberg et al. [101] bleibt das Material geschmolzen bis die Bauphase abgeschlossen ist und rekristallisiert dann homogen in der Abkühlphase. Studien von Drummer et al. [100] an Polyamid 12 (PA 2200 der EOS GmbH) zeigen, dass das bisherige Modell des quasi-isothermen Lasersinterns nur für die obersten Schichten gültig ist. Demnach beginnt die Kristallisation bei Bauraumtemperatur (168 °C) unter quasi-isothermalen Bedingungen [100]. Der Phasenübergang von flüssig zu fest erfolgte nach 10 Minuten, was dem Bau von 15 Lagen bzw. einer Bauhöhe in z-Richtung von 1,5 mm entsprach [100]. Nach ca. 22 Minuten, was bei einer Schichtzeit von 40 Sekunden dem Bau von 33 Schichten entsprach, wurde ein Kristallisationsgrad von 50 % erreicht [100]. Drummer et al. [100] konnten zudem nachweisen, dass die Kristallisation in der Bauphase durch den Auftrag einer neuen Pulverschicht ausgelöst wird. Die nicht aufgeschmolzenen Pulverpartikel wirken dabei als Kristallisationskeime [100].

Nach dem Versintern einer Pulverschicht wird die Bauplattform um die Schichtdicke abgesenkt und mit Pulver aus dem Vorratsbehälter eine neue Pulverschicht aufgetragen und mit der vorherigen Schicht versintert [12, 14, 75]. Dabei muss sichergestellt werden, dass durch den Energieeintrag des Lasers nicht nur die Partikel in der aktuell belichteten Schicht mitei-

inander versintern, sondern auch die einzelnen Schichten untereinander [75]. Dieser Prozess wird solange wiederholt bis das Bauteil vollständig ist [12, 14, 76].

Die Bauphase wird im Wesentlichen durch den Energieeintrag des Lasers in das vorgeheizte Pulverbett bestimmt [14]. Zur Beschreibung des Energieeintrages führte Nelson [89] die flächig in eine Schicht eingebrachte Energie, die sogenannte Flächenenergiedichte (E_A) als Quotient aus Laserleistung (P_L) zu Scangeschwindigkeit (v_s) und Scanlinienabstand (h_s) ein (vgl. Gleichung (1)).

$$E_A = \frac{P_L}{v_s \cdot h_s} \quad (1)$$

Gleichung (1) wurde von Kaddar [102], Meiners [103] und Starr [104] unter Einbeziehung der Schichtdicke (D_s) zur Berechnung der Volumenenergie weiterentwickelt (vgl. Gleichung (2)). Diese Gleichung wird häufig zur Beschreibung des Energieeintrages sowie zur Korrelation von Prozesszusammenhängen herangezogen [14, 102-107].

$$E_V = \frac{P_L}{v_s \cdot h_s \cdot D_s} \quad (2)$$

Rietzel [13] konnte aus seinen Studien ableiten, dass für die Schichtanbindung von PA 12 eine Volumenenergiedichte E_V von mindestens $0,106 \text{ J/mm}^3$ aber maximal $0,604 \text{ J/mm}^3$ notwendig ist.

Kruth et al. [83, 108, 109] definierten für das Prinzip des Schmelzens und Verfestigens von Pulvern vier Gruppen:

1. Festphasensintern [83, 108, 109]
2. Flüssigphasensintern [83, 108, 109]
3. Vollständiges Schmelzen aller Partikel [83, 108, 109]
4. Schmelzen durch exotherme chemische Reaktion [83, 108, 109]

Festphasensintern: Beim Festphasensintern erfolgt die Verfestigung unterhalb der Schmelztemperatur des Materials [83]. Dabei entstehen Sinterhalse zwischen nebeneinander liegenden Pulverpartikeln durch Diffusion einzelner Atome im festen Zustand des Materials [83]. Die Sinterhalse wachsen mit der Zeit an [110]. Bei der Diffusion der Atome wird zwischen Vo-

lumendiffusion, Partikelgrenzendiffusion und Oberflächendiffusion unterschieden [111, 112]. Jedoch treten diese Prozesse nur unter materialspezifischen Sintertemperaturen sowie hohen Drücken auf, sodass sie für das selektive Lasersintern von Kunststoffpulvern nur von geringer Bedeutung sind [83, 113].

Flüssigphasensintern: Das Flüssigphasensintern beinhaltet verschiedene Konsolidierungsvorgänge, bei denen die Pulverpartikel ganz oder teilweise aufgeschmolzen werden [83]. Die Konsolidierungsprozesse zweier naheliegender Pulverpartikel erfolgen nach der Theorie des viskoelastischen Fließens [83, 114, 115]. Aufgrund der im Vergleich zu Metallen höheren Viskosität der Polymerschmelze wird dieser Vorgang auch als viskoses Sintern [116-119] bezeichnet. Beim Flüssigphasensintern treten die Bildung und das Wachstum von Kontaktflächen und Sinterhälsen auf [83]. Bei mehrkomponentigen Pulverwerkstoffen werden die geschmolzene Materialkomponente als Binder und die feste Materialkomponente als Strukturgeber bezeichnet [108], wobei der Binder eine niedrigere Schmelztemperatur aufweist als der Strukturgeber [108]. Bei einkomponentigen Pulverwerkstoffen kann es bei einer sehr schmalen Partikelgrößenverteilung zum Aufschmelzen der äußeren Grenzschicht der Partikel kommen [120]. Das Partikelinnere verbleibt hingegen im festen Zustand und fungiert somit als Strukturgeber [121]. Im Vergleich dazu können nach Kruth et al. [122] bei einer bimodalen Partikelgrößenverteilung die Prozessparameter so gewählt werden, dass vorwiegend die kleineren Partikeldurchmesser aufschmelzen und den Binder darstellen.

Vollständiges Schmelzen aller Partikel: Nach Kruth et al. [109] ist es möglich sowohl Metall- als auch Polymerpulver unter Lasereinwirkung vollständig aufzuschmelzen und so Bauteile mit zum Vollmaterial vergleichbaren Dichten und mechanischen Eigenschaften zu generieren. Diese Wirkungsweise kommt beim Selektiven Laser Schmelzen (SLM) zum Tragen [109] und beschränkt sich vorwiegend auf metallische Werkstoffe [83, 109].

Exotherme chemische Reaktion: Eine exotherme chemische Reaktion zur Konsolidierung von Pulverpartikeln erfolgt bei Verfahren wie dem „Selective Laser Reaktive Sintering“ bzw. der „self-propagating high temperature synthesis“ (SHS) [83, 123-126]. Bei diesen Verfahren wird bei geringer Laserleistung ein exothermer Vorgang induziert, der zum Aufschmelzen einer Werkstoffphase und damit zur Konsolidierung der Pulverpartikel führt [83, 123-126].

Abkühlphase: In der Abkühlphase werden anschließend die Heizelemente in der Baukammer abgeschaltet und der Pulverkuchen inklusive lasergesintertem Bauteil erstarrt durch Abkühlung infolge von Wärmeleitung [12]. Die Schichten versintern letztendlich miteinander zu einem kompakten Bauteil (vgl. Abbildung 12 (a)) [12]. Die nicht versinterten / nicht aufgeschmolzenen Pulverpartikel verbleiben als Stützmaterial (vgl. Abbildung 12 (b)) und werden am Ende des Fertigungsprozess während der Bauteilentnahme entfernt [12, 14, 75, 81, 87, 88, 127]. Nach Abschluss der Bauphase ist das generierte Bauteil in einem Pulverbett eingeschlossen, dessen Temperatur für die meisten Kunststoffpulver zwischen 170 und 210 °C beträgt [12]. Damit das Bauteil gleichmäßig abkühlen kann, wird der Auftrag einer zusätzlichen Pulverschicht von wenigen Zentimetern empfohlen [12, 14, 81, 105]. Aufgrund einer Schichtbauzeit von 30 bis 40 Sekunden [92] kann ein einzelner Bauprozess Stunden bis Tage in Anspruch nehmen. Nach Abkühlung des Pulverkuchens, welche mehrere Stunden dauern kann, wird das Bauteil vorsichtig vom losen Pulver befreit [12]. Dies geschieht in der Regel unter Zuhilfenahme entsprechender Werkzeuge wie Pinsel sowie Druckluft [12]. Da Bauteil und Restpulver identische Farben haben, ist besonders bei der Entfernung des bauteilnahen Restpulvers darauf zu achten, dass nicht Material vom Bauteil abgetragen wird [12]. Restliches unversintertes Pulver kann nach Einmischen mit 50 – 75 % Neupulver dem Prozess wieder zugeführt werden [14, 75, 81, 128, 129].

2.4.1 Prozessparameter beim selektiven Lasersintern

In diesem Kapitel werden relevante Einflussgrößen / Prozessparameter beim selektiven Lasersintern kurz erläutert. Abbildung 14 dient dabei zur Veranschaulichung einiger dieser Prozessparameter [130].

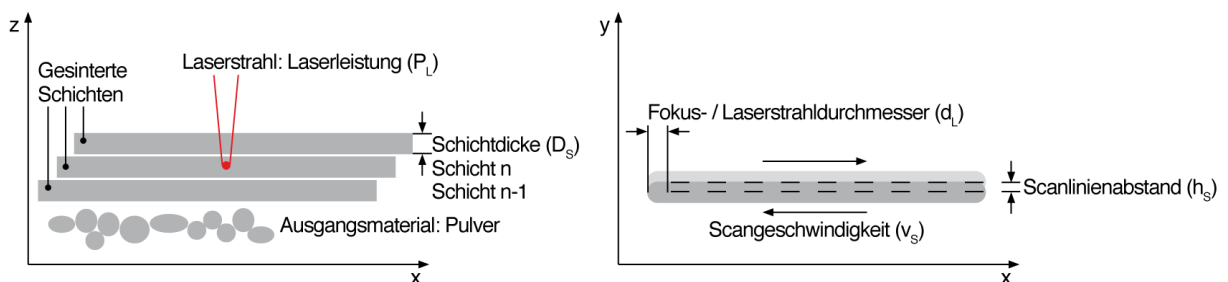


Abbildung 14 Schematische Darstellung relevanter Prozessparameter beim selektiven Lasersinternprozess nach [130].

Lasersystem: Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Kohlenstoffdioxidlaser (CO₂-Laser) zur Verarbeitung der Kunststoffpulver verwendet. Die Wellenlänge des CO₂ Lasers beträgt 10,6 µm [131]. Dieser deckt ein Leistungsspektrum von wenigen Watt bis 15 kW ab und erreicht Wirkungsgrade von 15 bis 40 % [131]. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 15 dargestellt [131].

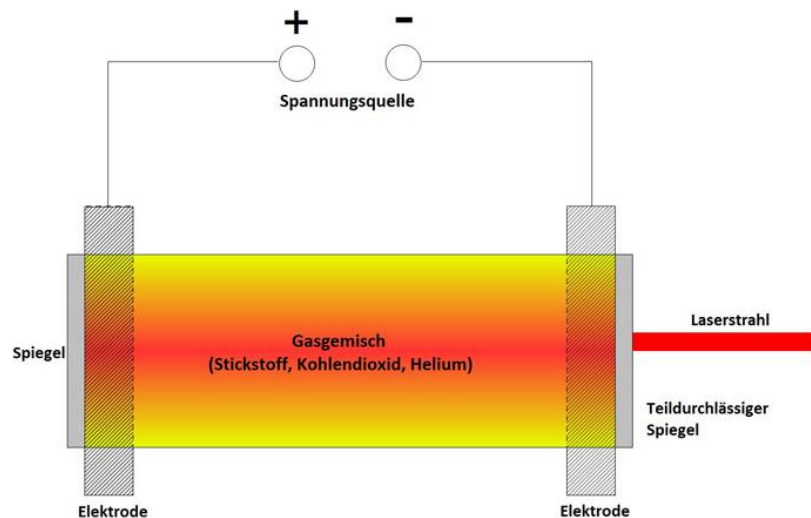


Abbildung 15 Funktionsprinzip eines CO₂-Lasers (Bildquelle: [131]).

Nach [102, 131, 132] handelt es sich beim CO₂-Laser um einen elektrisch angeregten Gaslaser. Das Lasermedium besteht aus einem Gasgemisch aus Kohlendioxid (CO₂), Stickstoff (N₂) und Helium (He). Die Stickstoffmoleküle werden im Resonator durch eine Gleichstrom- oder Hochfrequenz-Glimmentladung zur Molekülschwingung angeregt und bewegen sich pausenlos, rasend schnell und ungeordnet durch den Resonator. Dabei kollidieren sie mit CO₂-Molekülen. Durch diese Zusammenstöße wird von den N₂-Molekülen Energie auf die CO₂-Moleküle übertragen, die dadurch ebenfalls zur Schwingung angeregt werden. Dieser angeregte Schwingungszustand der CO₂-Moleküle dauert jedoch weniger als 1 ms an, bis das Molekül von alleine aufhört zu schwingen. Dabei wird die Schwingungsenergie in Form eines Lichtteilchens (Photons) wieder freigesetzt. Das Photon breitet sich geradlinig im Resonator aus und entspricht einer definierten Lichtfarbe. Kollidiert dieses Photon mit einem weiteren CO₂-Molekül, so entsteht ein weiteres Photon. Dieser Effekt wiederholt sich und wird durch die Spiegel an den Enden des Resonators zusätzlich verstärkt. Durch diese Kettenreaktion erhält man höchst energetisches Laserlicht, welches über den teildurchlässigen Spiegel des

Resonators austritt und somit für Anwendungen nutzbar wird. Die Heliummoleküle dienen zur Stabilisierung der Reaktionen im Gasgemisch [102, 131, 132].

Als weiteres Lasersystem kam im Rahmen dieser Arbeit für die Laserdirektstrukturierung das Nd:YAG-Lasersystem (Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat-Lasersystem) zum Einsatz. Es handelt sich dabei um einen Festkörperlaser, der eine Wellenlänge von 1064 nm emittiert. Durch die geringere Wellenlänge kann eine deutlich höhere Auflösung als mit CO₂-Lasern erreicht werden, was für die Lasermarkierung und Laserdirektstrukturierung von Vorteil ist [133-135]. Nd:YAG-Lasersysteme erreichen Wirkungsgrade von 3 bis 50 % [133-135]. Anders als beim CO₂-Laser ist das Lasermedium kein Gas, sondern Yttrium-Aluminium-Granat. Dabei handelt es sich um einen Kristall mit einer regelmäßigen Struktur. Dieser Kristall ist mit Neodym dotiert. Die Neodym-Atome werden durch Licht auf ein höheres Energieniveau angeregt. Dieser Vorgang wird auch als Pumpen bezeichnet. Das Licht zur Anregung kann beispielsweise über eine Gasentladungslampe oder aber einen Diodenlaser erzeugt werden. Wenn die Neodym-Atome wieder zurück auf das niedrigere Energieniveau fallen, wird ein Photon frei [133-135].

Laserleistung: Die Laserleistung (P_L) ist die Summe der optischen Leistung des Laserstrahls, welche zum Aufschmelzen des Pulvermaterials verwendet wird [14, 89]. Die Laserleistung kann in Abhängigkeit des Lasersystems wenige Watt bis mehrere Kilowatt betragen [14, 89]. Nach Rietzel [13] hat die Laserleistung neben der Scangeschwindigkeit den größten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften selektiv lasergesinterter Bauteile.

Wellenlänge: Nach [136-138] bestimmt die Wellenlänge (λ_L) nicht nur die Farbe des Lichts, sondern auch damit verbunden dessen Energie. Dabei gilt: Je kürzer die Wellenlänge, desto energiereicher das Licht. Die Wellenlänge steht in engem Zusammenhang mit dem Absorptionsverhalten des aufzuschmelzenden Materials und muss dementsprechend gewählt werden. So ist beispielsweise für Metalle und organische Materialien eine Wellenlänge zwischen 0,2 und 0,5 μm optimal, da in diesem Bereich die Absorption zwischen 10 und 90 % beträgt. Dieser Wellenlängenbereich wird durch das Nd:YAG-Lasersystem abgedeckt. Für Wellenlängen im Bereich von 10,6 μm werden hingegen für Kunststoffe wie Polyamid die besten Absorptionsverhalten von über 90 % erzielt. Dieser Wellenlängenbereich wird durch das CO₂-Lasersystem abgedeckt [136-138].

Scangeschwindigkeit: Die Scangeschwindigkeit (v_s) ist die Geschwindigkeit mit welcher der Scanner den Laserstrahl über das Pulverbett führt (vgl. Abbildung 14) [12, 92, 102]. Dabei ist eine hohe Scangeschwindigkeit wirtschaftlich erstrebenswert, da dies zur Reduzierung der Bauzeit führt [12, 92, 102]. Zudem beeinflusst sie das Aufschmelzverhalten, die Bauteilfestigkeit und die Oberflächengüte [12, 92, 102]. Beispielsweise zeigt Kaddar [102] in seiner Studie eine deutliche Verschlechterung der mechanischen Kennwerte mit Zunahme der Scangeschwindigkeit auf. Rietzel [13] wies die Scangeschwindigkeit als eine der einflussreichsten Prozessgrößen auf die mechanischen Bauteileigenschaften aus.

Scanlinienabstand: Der Scanlinienabstand (h_s) ist der Versatz der Sinterlinien quer zur Sinterrichtung (vgl. Abbildung 14) [12, 92, 102]. Er bestimmt die Überlappung der nebeneinander liegenden Spuren und beeinflusst damit maßgeblich die Verbindungsstärke der einzelnen Spuren [12, 92, 102]. So folgt i. d. R. aus einem geringen Scanlinienabstand eine hohe Bauteilfestigkeit, jedoch erhöht sich auch die Zeit des Bauprozesses [12, 92, 102]. Dabei sollte der Scanlinienabstand geringer als der Laserstrahldurchmesser (d_L) gewählt werden [12, 92, 102]. Kaddar [102] wies in seiner Studie eine Schwächung der Zugfestigkeit, des Elastizitätsmoduls und der Bruchdehnung mit Erhöhung des Scanlinienabstandes nach.

Schichtdicke: Die Schichtdicke (D_s) beeinflusst im Wesentlichen die Oberflächengüte des selektiv lasergesinterten Bauteils (vgl. Abbildung 14) [12, 92, 102]. Je geringer die Schichtdicke, desto geringer fällt der sogenannte Treppenstufeneffekt aus [12, 92, 102]. Mit Zunahme der Schichtdicke stellt sich ein geringerer Versinterungsgrad ein, wodurch es zu Abnahmen in der Zugfestigkeit und des Elastizitätsmoduls kommt [102].

Vorwärmtemperatur / Bauraumtemperatur: Nach [12, 92, 102] ist die Vorwärmtemperatur des Pulvers ca. 10 °C unterhalb des Schmelzpunktes des Materials anzusetzen, um thermische Spannungen und Bauteilverzug während des Bauprozesses zu vermeiden. Die Temperaturdifferenz bis zum Aufschmelzen des Pulvers erfolgt durch den Energieeintrag des Lasers [12, 92, 102].

Weitere Einflussgrößen sind beispielsweise die Platzierung im Bauraum, die Bauteilgeometrie und -skalierung, das gewählte Prozessgas sowie die Temperaturführung und die Belichtungsstrategie [12, 92, 102].

2.4.2 Kunststoffpulver für das selektive Lasersintern

Prinzipiell lassen sich alle thermoplastischen Kunststoffe im selektiven Lasersinterprozess verarbeiten. Erste Pulverentwicklungen erfolgten im Zusammenhang mit amorphen Thermoplasten wie Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat (PC) und Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) [12, 89, 92, 139, 140]. Diese ließen sich zwar weitestgehend verarbeiten, dennoch wurden nur gering versinterte Bauteile mit stark porösen Strukturen mit geringen mechanischen Eigenschaften erzielt [92]. Die amorphen Kunststoffpulver sind daher weitestgehend vom Markt verschwunden [14].

Erfolge im selektiven Lasersintern wurden erst mit der Entwicklung von Pulvern aus teilkristallinen Thermoplasten wie Polybutylenterephthalat (PBT) und besonders aus Polyamid 11 (PA 11) und Polyamid 12 (PA 12) erzielt [92, 105, 141, 142]. Deren Einsatz führte erstmalig zu Bauteilen mit guten mechanischen Eigenschaften und hohen Dichten [14, 141, 143-145]. Polyamid entwickelte sich mit einem Marktanteil von 88 % zu den wichtigsten Materialien des selektiven Lasersinterns [92]. Dabei handelt es sich sowohl um ungefüllte Polyamide als auch mit Glasfasern, -kugeln, Kohlenstofffasern, Aluminium und flammhemmenden Substanzen gefüllte Varianten [105]. Neben den Polyamiden zählen teilkristalline Kunststoffe wie thermoplastische Polyester-Elastomere (TPE), Polyurethane (PUR), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) und Polyetheretherketone (PEEK) zum Materialportfolio [92, 142].

Zudem finden sich einige wissenschaftliche Studien zur Modifizierung von kommerziellen Polyamid-Pulvern mit verschiedensten Additiven wie Aluminiumkugeln [146-148], Ruße (Carbon Black) [149-151], Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) [152-155], Kohlenstoffnanofasern (CNFs) [156], Aluminiumoxid Nanopartikel [157], Aluminium Nanopartikel [158] Schichtsilikaten wie Montmorillonit [159-161], Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid [162, 163], Silikaten wie BENTON166 [162, 163], nanoskalige Graphitplättchen [164], Glaskugeln [165], Zeolith-Mineralien [166], Hydroxylapatit [167, 168] und Kupfer [142].

Der Preis von Lasersinterpulvern ist gegenüber den Spritzgussgranulaten desselben Polymers sehr hoch [105]. Der Preis für das Lasersinterpulver PA 2210 FR liegt bei 63 €/kg. Im Vergleich dazu kostet die Spritzgusstype Vestamid X7166 rund 16,50 €/kg. Hinzu kommt, dass beim selektiven Lasersinterprozess nur ca. 10 % des eingesetzten Pulvers für die Generierung des Bauteils verwendet wird. Der Rest dient als Stützmaterial und Wärmeisolation [105]. Der

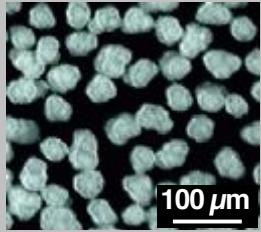
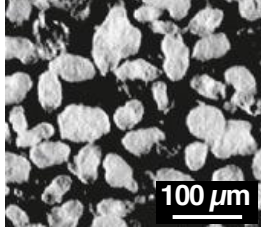
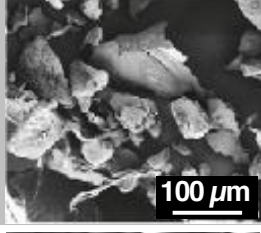
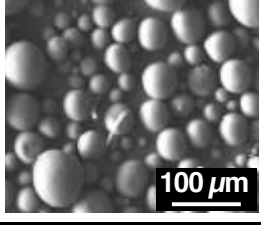
Rest kann zwar weiteren Lasersinterprozessen nach Aufbereitung / Zumischung von Neupulver wieder zugeführt werden, dennoch ist die Entwicklung von Lasersinterpulvern aus Spritzgussgranulaten besonders preislich sehr attraktiv. Im folgenden Abschnitt werden daher einige der gängigsten Verfahren zur Herstellung von Lasersinterpulvern vorgestellt.

2.4.2.1 Verfahren zur Herstellung von selektiv lasersinterfähigen Polymerpulvern

In diesem Abschnitt werden einige Verfahren zur Herstellung von Pulvern für das selektive Lasersintern kurz erläutert. Dabei wird zwischen mechanischen und chemischen / elektrochemischen Verfahren unterschieden [13, 92]. Zu den mechanischen Verfahren zählen sowohl das Dispergieren fester Stoffe z. B. durch Mahl- und Schneidverfahren als auch das Dispergieren geschmolzener Stoffe z. B. durch Zerstäuben [13, 169]. Unter den chemischen / elektrochemischen Verfahren fallen vorwiegend Fällungsreaktionen [13]. Eine Übersicht zu den gängigsten Pulverherstellungsverfahren ist nach Schmid [92] in Tabelle 3 aufgeführt.

Bei der Emulsions- bzw. Suspensionspolymerisation werden flüssige (Emulsion) oder feste (Suspension) Monomere in einer wässrigen Lösung gelöst [92]. Durch Zugabe geeigneter Tenside wird das Gemisch zunächst stabilisiert [92]. Anschließend wird durch Hinzugabe eines Initiators die Reaktion gestartet [92]. Abschließend können die Polymerkugeln abgetrennt und aufgearbeitet werden [92]. Vorteile dieses Verfahrens sind eindeutig die nahezu sphärischen Partikel, deren Größe durch gezielte Einstellung der Prozessparameter wie Rührgeschwindigkeit oder dem Mischungsverhältnis organischer zu wässriger Phase variiert werden kann [13, 92]. Über Einstellung des Verhältnisses von Monomer zu Radikalstarter kann zudem das Molekulargewicht des Polymers beeinflusst werden [92]. Das Verfahren eignet sich besonders gut für die Herstellung von Pulvern aus Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polyacrylate (z. B. PMMA) [92].

Tabelle 3 Herstellungsverfahren für SLS-Pulver nach Schmid [92].

Verfahren	Vor- / Nachteile	Partikelgeometrie
Suspensionspolymerisation [13, 92]	<ul style="list-style-type: none"> + sehr gute sphärische Partikel + enge monomodale Verteilung – aufwendiges Verfahren 	
Ausfällen / Umfällen [13, 92, 170-173]	<ul style="list-style-type: none"> + ovale Partikel + gute Rieselfähigkeit – aufwendiges Verfahren 	
Kryogenes Mahlen [13, 71, 83, 85, 92, 94, 95, 146, 154, 174-185]	<ul style="list-style-type: none"> + einfaches Verfahren + für nahezu alle Polymere – schlechte Rieselfähigkeit, da stark zerstörte Partikeloberflächen 	
Coextrusion [92, 186]	<ul style="list-style-type: none"> + nahezu perfekt sphärische Partikel + kontinuierliches Verfahren – komplexes Verfahren, das nachträgliche Prozessschritte erfordert – Recycling der Prozesshilfsmittel 	

Kommerzielle Pulver werden vorwiegend durch Ausfällung aus Polymerlösungen erzeugt [12, 92, 171, 172, 187]. Dabei wird ein Polymer in einem Nichtlösemittel dispergiert [92]. Die Dispersion wird anschließend unter Rühren auf oberhalb des Schmelzpunktes des Polymers erhitzt [92]. Als Folge liegen flüssige Polymertröpfchen in einer inerten Matrix vor [92]. Durch Abkühlen verfestigen sich diese Tröpfchen zu Polymerpartikeln [92]. Nach diesem Verfahren wurde das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Benchmark-Pulver PA 2210 FR hergestellt [92]. Die Herstellung von Polyamid 12-Pulver erfolgt beispielsweise durch Fällung in ethanolischer Lösung [170-173]. Das Polyamid 12 wird bei über 140 °C und unter Druck in Ethanol gelöst [92]. Danach wird die Lösung kontrolliert abgekühlt. Als Folge bilden sich ovale / sphärische, glatte und hochkristalline Polymerpartikel aus. Der Prozess ist technisch jedoch sehr komplex [92].

Als ein weiteres Verfahren, vorwiegend zur Herstellung von Versuchspulvern, etablierte sich das kryogene Vermahlen bzw. Nassvermahlen [13, 83, 85, 94, 95, 146, 178-185], teils auch in Kombination mit einem nachträglichen Verfahren zur Verrundung von Pulverpartikeln [95, 184, 188, 189]. Im kryogenen Mahlprozess werden größere Partikel mechanisch zu kleineren Partikeln unter Einsatz von Flüssigstickstoff zerkleinert [92]. Der Flüssigstickstoff dient sowohl zur Versprödung des Materials bei niedrigen Temperaturen als auch zur Wärmeabfuhr während des Mahlprozesses [13]. Zum Vermahlen können z. B. Stift-, Kugel- und Prallmühlen sowie Spalt- und Schneidmühlen zum Einsatz kommen [174, 176]. Die Verarbeitungsparmeter wie z. B. Mühlentyp, Temperatur, Prallgeschwindigkeit sowie die Materialeigenschaften wie z. B. Dichte, Ausgangspartikelgröße und -form des Aufgabegutes sind entscheidend für das Mahlergebnis [13, 175]. Große Vorteile dieses Verfahrens sind seine Anwendungsmöglichkeit für nahezu jedes Polymer sowie die geringe Prozesskomplexität [92]. Als nachteilig erweisen sich jedoch besonders die geringe Pulverausbeute im Zielgrößenbereich von 20 bis 80 µm und die scharfkantige Pulverpartikelgeometrie, welche in eine schlechte Rieselfähigkeit resultiert [92]. Die Pulverpartikelgeometrie und die Fließfähigkeit des Pulvers können gegebenenfalls durch nachgeschaltete Schleifprozesse zur Abrundung der Partikel verbessert werden [177-179]. Derzeitig wird das kryogene Mahlen nur zur Herstellung von Nischenprodukten für das selektive Lasersintern hergestellt. So werden beispielsweise thermoplastische Elastomere (TPE), Polyurethan (TPU), Polyamid 11 (PA 11) und Polyamid 6 (PA 6) mit diesem Verfahren zu Pulvern verarbeitet [92]. Darüber hinaus findet der kryogene Mahlprozess zur Herstellung von SLS-Pulvern häufig in wissenschaftlichen Studien wie z. B. [13, 178-180, 184] Anwendung.

Ein weiteres zur Herstellung von Polymerpulvern verwendetes Verfahren ist die Coextrusion. Dabei werden zwei nicht mischbare Polymere (i. d. R. ein wasserlösliches Polymer und das wasserunlösliche Zielpolymer) coextrudiert, sodass sich eine Zwangsmischung bestehend aus einer Tröpfchen-Matrix-Morphologie bildet [92]. Das wasserlösliche Matrixpolymer wird anschließend durch Lösen entfernt [92]. Als Folge bleibt feines Polymerpulver übrig [92]. Dieses Verfahren wird bisher nur selten für SLS-Pulver angewendet wie z. B. ein in Japan hergestelltes Pulver auf Basis von Polypropylen [92]. Drummer et al. [186] untersuchten das Potenzial der Coextrusion / des Knetens von nicht mischbaren Polyamid 12-Polyethylenglykol-Systemen bzw. von Polyamid 12-Polyvinylalkohol-Systemen für die Herstellung von Polyamid 12-Pulvern. Dabei konnte zunächst aufgezeigt werden, dass sich prin-

zipiell sphärische Partikel in der Polyethylenglykol- bzw. Polyvinylalkohol-Matrix bilden lassen [186].

Des Weiteren kann die Herstellung von Pulvern aus der Verstreckung von extrudierten Polymerschmelzen bis zum Schmelzebruch durch Rayleigh Turbulenzen erfolgen [175, 190]. Die Pulverherstellung durch Verdüsung mit überkritischem CO₂ [180, 191, 192] oder aber durch Schneidkonvertieren von gesponnenen Chemiefasern [175, 193] sind ebenfalls der Literatur zu entnehmen. Gath et al. [71, 180] untersuchten in ihrer Studie das Schmelzeversprühen des kommerziell erhältlichen LDS-Polymers vom Typ Pocan B1300 (PBT). Erzielten jedoch mit dieser Methode aufgrund der großen Partikelgröße von 232 – 718 µm und der sehr fadenförmigen Partikelform keine für die additive Fertigung geeigneten Pulver [71, 180]. Weitere Möglichkeiten zur Pulverherstellung sind zudem die Sprühtrocknung [92], die Tropfenextrusion [194], das Schmelzespinnen [195, 196] und das RESS (engl.: rapid expansion of supercritical solution)-Verfahren [192].

Zielgrößen bei der Pulverherstellung sind folglich ein mittlerer Partikeldurchmesserbereich von 20 bis 80 µm [92, 185], eine möglichst sphärische Partikelgeometrie [12, 82, 185] und damit verbundene Rieselfähigkeit [12, 82, 92]. Diese und weitere Schlüsseleigenschaften werden im nachfolgenden Kapitel 2.4.2.2 diskutiert.

2.4.2.2 Schlüsseleigenschaften von Polymerpulvern

Beim Sintern schmilzt die Oberfläche des Partikels auf und durch Interdiffusion kommt es zur innigen Verbindung (vgl. Details in Kapitel 2.4). In der schmelzenden Schicht verschwindet die individuelle Partikelform und es entsteht eine Art Schmelzefilm ohne Partikelstruktur [96]. Dabei ist wichtig, dass die eingesetzten selektiv lasersinterfähigen Pulver durch Energiezufuhr mittels Laser aufschmelzen. Zudem muss die Schmelze eine ausreichende Fließfähigkeit aufweisen, damit im Bereich der Laserspür ein Zusammenfließen (Koaleszenz) der Polymerpartikel erfolgen kann [92]. Dieses führt letztendlich zur Konsolidierung des Kunststoffbauteils [92]. Nach Schmid [92] können während des Zusammenfließens der Partikel in der Schmelze noch weitere chemische Prozesse stattfinden. Daher ist es essentiell den Herstellungsprozess des Polymers zu kennen, da sich dieser auf den selektiven Lasersinterprozess auswirken kann [92]. Zu den Schlüsseleigenschaften selektiv lasersinterfähiger Pulver zählen neben den thermischen und rheologischen Eigenschaften besonders die Pulvergeometrie und

–verteilung sowie die Absorptionseigenschaften bezüglich Laserstrahlung und das Alterungsverhalten während des Prozesses [92]. Einige der wichtigsten Schlüsseleigenschaften nach Schmid [92] sind in Abbildung 16 dargestellt. Danach lassen sich die Schlüsseleigenschaften in extrinsische (Partikel bzw. Pulver relevante Eigenschaften) sowie in intrinsische (optische, rheologische und thermische Eigenschaften) unterteilen [92]. Einige wichtige Eigenschaften werden im Folgenden kurz erläutert.

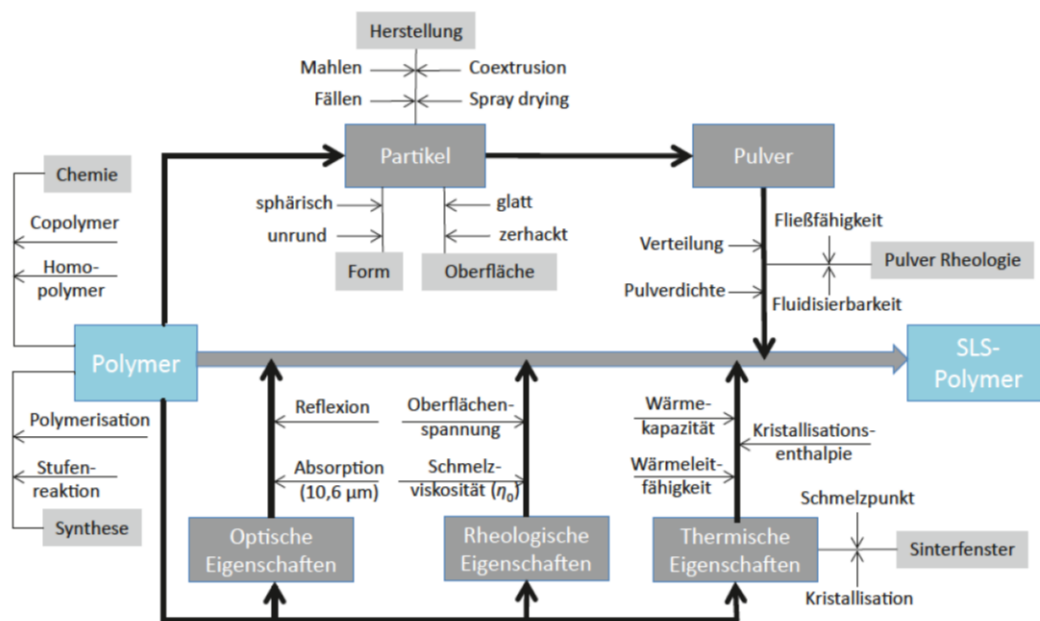


Abbildung 16 Schlüsseleigenschaften von selektiv lasersinterfähigen Polymeren (Bildquelle: [92]).

Partikel- und Pulvereigenschaften: Form und Oberfläche der Polymerpartikel spielen eine entscheidende Rolle und sind eng an den Pulverherstellungsprozess gekoppelt [92]. Optimalerweise sollten die Polymerpartikel weitestgehend rund sein und in einem Partikelgrößenbereich von 20 bis 100 µm liegen [12, 92, 185]. Die Partikelgröße bestimmt die im Bauprozess minimal mögliche Schichtdicke [102, 197]. Größere Partikel führen darüber hinaus zu geringeren Packungsdichten des Pulvers [102, 144]. Dies hat wiederum Auswirkungen auf das Schrumpfungsverhalten, die Dynamik des Schmelzebades und auf den Energietransport in der Pulverschüttung über die Kontaktflächen der Pulverpartikel [102, 144]. Nach Alscher [75] und Pahl [198] nehmen mit abnehmender Partikelgröße die Haftkräfte gegenüber den Massenkräften zu. Dies ermöglicht, dass Partikel an Positionen haften können, aus denen sie ansonsten aufgrund der Schwerkraft in tiefer gelegene Lücken fallen würden [75, 198]. Zu fein-

körnige Pulver können daher zu erhöhter Bauteilporosität führen [75, 198]. Pfister [95] verzeichnete bei der Verarbeitung von kryogen gemahlenem, nachträglich abgerundetem Polyamid 12-Nonofil 804-Nanocomposit-Pulver (6 Gew.% Füllstoffanteil) mit einem hohen Feinanteil ($d_{10} = 17 \mu\text{m}$) verstärkt Curling. Ein Prüfkörperaufbau war nicht möglich [95].

Scharfkantige Partikelgeometrien wie sie beispielsweise durch Mahlprozesse entstehen, wirken sich negativ auf das Fließverhalten des Pulvers aus, da sich gegenüber ideal runden Partikeln die Reibung zwischen den Pulverpartikeln stark erhöht [95, 144]. Zudem hat die Partikelgeometrie Einfluss auf die Oberflächenrauigkeit und die Kantenschärfe von selektiv lasersinterter Bauteilen [75, 85, 92]. Beide Faktoren verbessern sich mit Erhöhung der Pulvergüte [92].

Kommerziell erhältliche Pulver für das selektive Lasersintern besitzen eine enge Korngrößenverteilung mit einer mittleren Partikelgröße von $d_{50} = 60 \mu\text{m}$ und einem geringen Feinanteil mit $d = 10 \mu\text{m}$ [75, 85, 89, 94].

Optische Eigenschaften: Die optischen Eigenschaften beeinflussen die Interaktionen des Polymerpulvers mit dem Laserstrahl und haben damit erheblichen Einfluss auf den selektiven Lasersinterprozess [199]. Sie bestimmen durch die Laserstrahl-Werkstoff-Wechselwirkungen maßgeblich die Energieeinkopplung der Laserstrahlung in den Pulverwerkstoff [199]. Die Energieeinkopplung des Laserstrahls ist eine Voraussetzung für die Erwärmung des Werkstoffs [199]. Die Interaktionen [75, 103, 118, 136, 200, 201] einfallender Laserstrahlung mit den Pulverpartikeln sind schematisch in Abbildung 17 dargestellt.

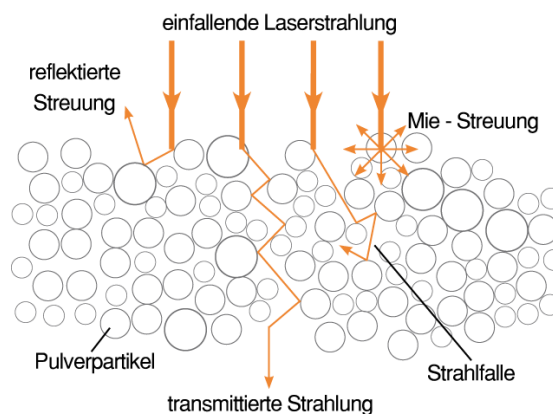


Abbildung 17 Modellvorstellung zu den Interaktionen von einfallender Laserstrahlung mit Pulverpartikeln nach [103, 118, 136, 200, 201].

So wird die einfallende Strahlung von der aufgetragenen Pulverschicht in oberflächennahen Bereichen reflektiert, im Inneren absorbiert und durch Poren hindurch transmittiert, was eine erneute Aufheizung darunterliegender Schichten ermöglicht [103, 118, 136]. Im Fall, dass die Wellenlänge (λ_L) annähernd dem Pulverpartikeldurchmesser (d) entspricht [202, 203], können zusätzlich Streueffekte, die sogenannte Mie-Streuung [204], auftreten.

Der Zusammenhang zwischen Reflexionsgrad (R), Absorptionsgrad (A) und Transmissionsgrad (T) erfolgt durch Gleichung (3) [205]:

$$R+A+T=1 \quad (3)$$

Die Größe des Anteils, der reflektiert, absorbiert bzw. transmittiert wird, ist stark von der einfallenden Strahlung sowie vom Material abhängig [14]. Sowohl die Laserwellenlänge, der Einfallswinkel als auch die Polarisierung der einfallenden Strahlung beeinflussen diese Anteile [14]. Aber auch die Oberflächenmorphologie und Zusammensetzung des Pulvermaterials sowie die Materialdicke und die Prozesstemperaturen beeinflussen stark die Interaktionen der einfallenden Strahlung mit dem Pulverbett [144, 205-208].

Darüber hinaus beschreibt der Absorptionsgrad (A) nach [102, 205] das Verhältnis zwischen absorbierter (P_{abs}) und eingebrachter Laserleistung (P_L). Der Zusammenhang ist in Gleichung (4) dargestellt:

$$A = \frac{P_{abs}}{P_L} \quad (4)$$

Je höher der Absorptionsgrad, desto größer der Anteil an eingebrachter Laserleistung, der zur Erwärmung des Materials genutzt wird [102, 197]. Für Polyamid 12 konnte eine vergleichsweise hohe Absorption nachgewiesen werden [83, 199]. Aus den Studien [83, 199, 200] ergeben sich für Polyamid 12 bei Raumtemperatur unter Einwirkung von CO₂-Laserstrahlung Absorptionsgrade von 95 bis 98 %.

Im Gegensatz dazu wird beispielsweise für Kupferpulver unter CO₂-Laserstrahlung ein Absorptionsgrad von nur 26 % erreicht [136, 209]. In Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit, dem Glanz und der Oberflächenoxidation teilweise auch nur 1 % [136, 209]. Im Vergleich dazu erreicht Kupferpulver jedoch Absorptionsgrade von 59 % unter Nd:YAG-

Laserstrahlung [136, 209]. Auch dieser Absorptionsgrad kann sich in Abhängigkeit des Oberflächenzustandes des Kupfers auf 2 – 10 % reduzieren [136, 209].

Des Weiteren unterscheidet sich das Absorptionsverhalten von Polymer- und Metallpulvern erheblich [13, 202]. So erfolgt in Metallpulvern in der Regel eine oberflächennahe Absorption infraroter Laserstrahlung (vgl. Abbildung 18 links) im Bereich einer sub- μm dicken Oberflächenschicht [13, 202] und in Polymerpulvern hingegen eine Absorption entlang der Schichtdicke im mm-Bereich [13, 202] d. h. über einen Volumenabschnitt (vgl. Abbildung 18 rechts) [13, 132, 136, 202, 210]. Die Energieeinkopplung der Laserstrahlung, d. h. die Werkstoff-Laserstrahl-Wechselwirkung, kann somit als Oberflächen- oder Volumenquelle erfolgen [13, 202]. Im Fall der Oberflächenabsorption ist die Eindringtiefe der Strahlung in das Material wesentlich kleiner als die Materialstärke [13, 202]. Im Vergleich dazu liegt bei der Volumenabsorption die Eindringtiefe der Strahlung in das Material in der Größenordnung der Materialstärke [13, 202].

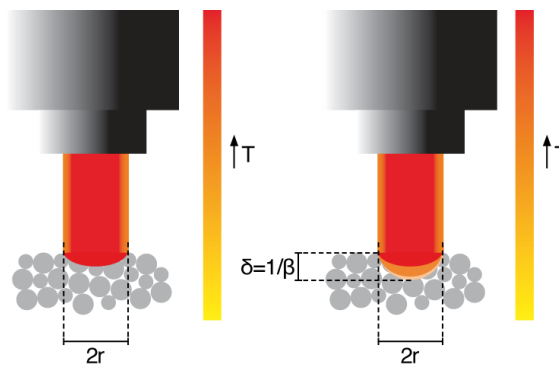


Abbildung 18 Schematische Darstellung der Oberflächen- und Volumenenergie nach [13, 93, 132, 210].

Wechselwirkungen mit dem Material schwächen die Intensität der einfallenden Strahlung ab. Beim Lasersintern von Kunststoffen erfolgt die Abschwächung der Intensität durch Wechselwirkungen mit den Molekülen, einzelnen Molekülgruppen, der Sphärolitstruktur, im Material enthaltenen Füllstoffen oder Additiven [202, 207, 208, 211]. Besonders mittel- und langwellige Infrarotstrahlung regen die Molekülgruppen in Kunststoffen zu Gerüst- oder Gruppenschwingungen an und begründen die hohe Grundabsorption von Kunststoffen in diesem Spektralbereich [202, 211]. Die Absorption folgt dabei dem Lambert-Beer'schen Gesetz (vgl.

Gleichung (5)), welches die wegabhängige Intensität ($I(z)$) als Funktion der Ausgangsintensität (I_0), des Absorptionskoeffizienten (β) und der Tiefe (z) angibt [202, 203, 212]:

$$I(z) = (1-R) \cdot I_0 \cdot e^{(-\beta \cdot z)} \quad (5)$$

Zusätzlich zu den oben genannten Interaktionen kann im Fall, dass der Pulverpartikeldurchmesser wesentlich kleiner ist als die Wellenlänge der einfallenden Strahlung ($d \ll \lambda_L$), so z. B. bei nanoskaligen Füllstoffen, Rayleigh-Streuung auftreten [203, 213]. Prinzipiell erhöhen Streuungseffekte die Absorption des Pulverbettes [214]. Des Weiteren kann es in oberflächennahen Bereichen vermehrt zu Rückstreuungseffekten kommen, falls die Wellenlänge der einfallenden Strahlung in etwa dem Partikeldurchmesser entspricht ($\lambda_L \leq d$). [200, 215].

Entscheidend für die Absorption und damit für das Aufschmelzen der Pulverpartikel ist die optische Eindringtiefe (δ_{opt}) der einfallenden Strahlung. Diese verhält sich invers zum Absorptionskoeffizienten (β), der sich nach Gleichung (6) berechnen lässt [118, 139]:

$$\beta = \frac{4 \cdot \pi \cdot \kappa}{\lambda} \cong \frac{1}{d} \quad (6)$$

Dabei sind (κ) der Extinktionsindex, (λ) die Wellenlänge und (d) der Pulverpartikeldurchmesser [216]. Daraus ergibt sich die optische Eindringtiefe (δ_{opt}) nach Gleichung (7):

$$\delta_{opt} = \frac{1}{\beta} \quad (7)$$

Die optische Eindringtiefe (δ_{opt}) ist definiert als die Weglänge, nach der die Intensität eines transmittierenden Laserstrahls auf den $\frac{1}{e}$ -fachen Teil beziehungsweise seine Energie auf den $\frac{1}{e^2}$ -fachen Teil angesunken ist [75, 202]. Darin ist e die Eulersche Zahl.

Wissenschaftliche Studien [83, 89, 118, 139, 144, 199-201, 209, 217, 218] zeigen eine starke Abhängigkeit der optischen Eindringtiefe vom Polymertyp. Zudem zeigte Sun [118] eine erhöhte Abhängigkeit der optischen Eindringtiefe vom Pulverpartikeldurchmesser auf. Demnach steigen sowohl der Absorptionsgrad als auch die optische Eindringtiefe mit Zunahme der Partikelgröße an [118].

Des Weiteren besteht eine Abhängigkeit der optischen Eindringtiefe von der Temperatur [75]. Keller [144] konnte nachweisen, dass die Vorwärmphase beim selektiven Lasersinterprozess erheblichen Einfluss auf die optische Eindringtiefe hat und sich für Polyamid 12 mit Zunahme der Vorwärmtemperatur erhöht.

Klein [202] untersuchte die optische Eindringtiefe von Nd:YAG-Laserstrahlung in thermoplastische Folien in Abhängigkeit der Temperatur. Für PA 6-Folien von 525 μm ergaben sich optische Eindringtiefen von 2,5 mm bei Raumtemperatur bis 3,5 mm bei Glasktemperatur [202]. Bei glasfaserverstärkten Polyamid 6-Folien von 350 μm Dicke wurde eine optische Eindringtiefe von 0,3 mm erzielt [202]. Im Vergleich dazu wird von beiden Materialien unter gleichen Bedingungen CO_2 -Laserstrahlung vollständig absorbiert, sodass keine optische Eindringtiefe bestimmt werden konnte [202].

Für Polycarbonat-Folien von 115 μm Dicke wurden optische Eindringtiefen von 0,2 mm bei Raumtemperatur bis 0,3 mm bei Glasktemperatur ermittelt. Für glasfaserverstärktes Polycarbonat-Folien von 360 μm sank die optische Eindringtiefe von 0,4 mm bei Raumtemperatur auf 0,2 mm bei 200 $^{\circ}\text{C}$ [202]. Unter CO_2 -Laserstrahlung ergaben sich für die ungefüllte Polycarbonat-Folie optische Eindringtiefen von 90 μm bei Raumtemperatur und 60 – 70 μm bei Glasktemperatur [202]. Für die glasfaserverstärkte Polycarbonat-Folie konnte hingegen unter CO_2 -Laserstrahlung keine optische Eindringtiefe ermittelt werden [202].

Des Weiteren untersuchte Klein [202] 112 μm dicke Polyphenylensulfid-Folien hinsichtlich ihrer optischen Eindringtiefen und ermittelte dabei Werte von 0,4 mm bei Raumtemperatur und 0,1 mm bei Überschreiten der Glasktemperatur. Unter CO_2 -Laserstrahlung ergaben sich diese Werte zu 110 μm bei Raumtemperatur und 125 μm bei Glasktemperatur [202]. Von 500 μm dicker, glasfaserverstärkter Polyphenylensulfid-Folie wurde die Nd:YAG-Laserstrahlung vollständig absorbiert und ist damit größer als 500 μm [202]. Dies wurde auch unter CO_2 -Laserstrahlung festgestellt [202].

Frick [219] ermittelte für teilkristalline Thermoplaste eine starke Zunahme der gemessenen bzw. effektiven optischen Eindringtiefe beim Schmelzen. Er führte dies auf das Auflösen der kristallinen Strukturen während des Phasenübergangs zurück [83, 219]. Im festen Zustand kommt es aufgrund von Vielfachreflexionen des einfallenden Lichts an den Kristalliten zu einer effektiven Verlängerung der optischen Weglänge beim Durchgang durch den Werkstoff

[83, 219]. Entlang des verlängerten Weges tritt ebenfalls Absorption auf [83, 219]. Beim Schmelzen und Lösen der Kristallite entfällt dieser verlängerte Weg und die optische Eindringtiefe des amorphen Anteils wird messbar [83, 219]. Effekte wie Vielfachreflexionen sind auch bei Pulverwerkstoffen zu beobachten (vgl. Abbildung 17). [83]. Nöken [139] bezog sich daher auf den mittleren Partikeldurchmesser für seine Berechnung der optischen Eindringtiefe und berechnete für eine mittlere Partikelgröße von $109\text{ }\mu\text{m}$ eine optische Eindringtiefe von $93\text{ }\mu\text{m}$ für Polystyrolpulver [139].

Rechtenwald [83] berechnete die optische Eindringtiefe mit gemessenen Reflexions- und Transmissionsgraden an einer PEEK-Folie von $50 \pm 2\text{ }\mu\text{m}$ Dicke über das Lambert-Beer'sche Gesetz. Für die PEEK-Folie ergab sich unter Einwirkung von CO_2 -Laserstrahlung eine optische Eindringtiefe von $33 \pm 1,5\text{ }\mu\text{m}$ [83]. Darüber hinaus untersuchte Rechtenwald [83] den Unterschied der optischen Eindringtiefe an einer teilkristallinen PEEK-Folie sowie an einer amorphen PEEK-Folie. Dabei ergab sich für die teilkristalline PEEK-Folie eine optische Eindringtiefe von ca. $31,1\text{ }\mu\text{m}$ und für die amorphe PEEK-Folie von ca. $34,2\text{ }\mu\text{m}$ [83]. Folglich erhöht sich die optische Eindringtiefe beim Übergang von der teilkristallinen zur amorphen Phase um ca. 10 % [83].

Des Weiteren konnte Rechtenwald [83] zeigen, dass im Falle einer Materialmischung wie z. B. einem Compound oder Blend die optische Eindringtiefe des Verbundes näherungsweise auf Basis des Lambert-Beer'schen Gesetzes nach folgender Gleichung (8) ermittelt werden kann:

$$\frac{1}{\delta_{opt,res}} = \frac{1}{\delta_{opt,1}} + \frac{1}{\delta_{opt,2}} \quad (8)$$

Darin sind $\delta_{opt,res}$ die resultierende optische Eindringtiefe und $\delta_{opt,1}$ und $\delta_{opt,2}$ die optischen Eindringtiefen der einzelnen Komponenten [83]. Demnach wird die resultierende optische Eindringtiefe von der kleineren optischen Eindringtiefe der Einzelkomponenten bestimmt [83]. Damit ergaben sich nach Hinzugabe von Ruß für die teilkristalline PEEK-Folie eine resultierende optische Eindringtiefe von $24,3\text{ }\mu\text{m}$ und für die amorphe PEEK-Folie von $23,0\text{ }\mu\text{m}$ [83].

Im Vergleich dazu ermittelte Rechtenwald [83] für PEEK-Pulver unter CO₂-Laserstrahlung eine optische Eindringtiefe von 33 µm und für den SLS-Werkstoff PA 2200 von 80 µm. Aus den Studien [83, 199, 200] ergeben sich für Polyamid 12 bei Raumtemperatur unter Einwirkung von CO₂-Laserstrahlung optische Eindringtiefen von 80 bis 103 µm.

Rietzel et al. [93] ermittelten in ihrer Parameterstudie für einen Pulverwerkstoff mit einem mittleren Korndurchmesser von 100 µm unter Einwirkung einer Oberflächenquelle eine optische Eindringtiefe von 25 µm. Für einen Pulverwerkstoff mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 50 µm wurde unter Einwirkung einer Volumenquelle eine optische Eindringtiefe von 50 µm berechnet [93]. Die optische Eindringtiefe ist folglich auch von der Wellenlänge der Laserstrahlung abhängig [75, 202].

Wang et al. [138] untersuchten das Absorptionsverhalten verschiedener Metallpulver, darunter auch Kupferpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 30 µm. Die Absorptionskoeffizienten wurden für Nd:YAG-Laserstrahlung zu 0,1 [1/µm] und für CO₂-Laserstrahlung zu 0,015 [1/µm] ermittelt [138]. Daraus ergeben sich nach Gleichung (7) optische Eindringtiefen von ~ 10 µm für Nd:YAG-Laserstrahlung und von ~ 67 µm für CO₂-Laserstrahlung.

Die Literaturwerte zu den Absorptionsgraden, Absorptionskoeffizienten und optischen Eindringtiefen verschiedener Polymertypen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4 Literaturwerte nach [83, 93, 136, 138, 139, 199, 200, 209, 220] zum Absorptionsgrad, Absorptionskoeffizienten sowie zur optischen Eindringtiefe verschiedener Polymere.

Material	Lasermedium	Partikel- durchmesser (d) [µm]	Absorp- tionsgrad (A) [%]	Absorptions- koeffizient (β) [1/µm]	optische Eindringtiefe (δ _{opt}) [µm]
PA 6 [202]	CO ₂ Nd:YAG	525 (Filmdicke)	-	-	vollst. abs. 2500 – 3500
PA 6 [202]	CO ₂	100 (Filmdicke)	-	-	60
PA 6 glas- faser- verstärkt [202]	CO ₂ Nd:YAG	350 (Filmdicke)	-	-	vollst. abs. 300

Fortsetzung Tabelle 4 Literaturwerte nach [83, 93, 136, 138, 139, 199, 200, 209, 220] zum Absorptionsgrad, Absorptionskoeffizienten sowie zur optischen Eindringtiefe verschiedener Polymere.

Material	Lasermedium	Partikel- durchmesser (d) [μm]	Absorp- tionsgrad (A) [%]	Absorptions- koeffizient (β) [1/ μm]	optische Eindringtiefe (δ_{opt}) [μm]
PC [202]	CO ₂ Nd:YAG	115 (Filmdicke)	-	-	60 – 90 200 – 300
PC glas- faser- verstärkt [202]	CO ₂ Nd:YAG	360 (Filmdicke)	-	-	vollst. abs. 200 – 400
PPS [202]	CO ₂ Nd:YAG	112 (Filmdicke)	-	-	110 – 125 100 – 400
PPS glas- faser- verstärkt [202]	CO ₂ Nd:YAG	500 (Filmdicke)	-	-	vollst. abs. vollst. abs.
PS [139]	CO ₂	109	92	0,01	93
PEEK- Spritz- gussfilm [83]	CO ₂	50 \pm 2 (Filmdicke)	~ 66	-	33 \pm 1,5
PEEK- Spritz- gussfilm teilkris- tallin [83]	CO ₂	30 (Filmdicke)	-	-	31,1
PEEK- Spritz- gussfilm amorph [83]	CO ₂	30 (Filmdicke)	-	-	34,2
PEEK- Spritz- gussfilm teilkris- tallin + Ruß [83]	CO ₂	30 (Filmdicke)	-	-	24,3

Fortsetzung Tabelle 4 Literaturwerte nach [83, 93, 136, 138, 139, 199, 200, 209, 220] zum Absorptionsgrad, Absorptionskoeffizienten sowie zur optischen Eindringtiefe verschiedener Polymere.

Material	LasermEDIUM	Partikel- durchmesser (d) [μm]	Absorp- tionsgrad (A) [%]	Absorptions- koeffizient (β) [1/μm]	optische Eindringtiefe (δ _{opt}) [μm]
PEEK- Spritz- gussfilm amorph + Ruß [83]	CO ₂	30 (Filmdicke)	-	-	23,0
PA 12 (PA2200) [83]	CO ₂	~ 55	-	-	80
Pulver- werkstoff [93]	Oberflächenquelle	100	66	0,04	25
	Volumenquelle	50	33	0,02	50
PA 12 [83, 199, 200]	CO ₂		95 – 98	0,0097 – 0,0125	80 – 103
Kupfer- pulver [136, 138, 209, 220]	CO ₂	30	1 – 26	0,015	~ 67
	Nd:YAG	30	2 – 10	0,1	~ 10

Die optische Eindringtiefe von Thermoplasten kann folglich mehrere 100 μm betragen, so dass durch die Laserstrahlung auch tieferliegende Schichten, d. h. tiefer als eine einzelne Schichtdicke, aufgeschmolzen werden können [83]. Im Vergleich dazu ist die optische Eindringtiefe bei Metallen deutlich kleiner und wird durch den mittleren Partikeldurchmesser bestimmt [83]. Folglich sind zum Aufschmelzen und Versintern tiefer liegender Pulverpartikel und Pulverschichten noch weitere Aspekte wie die Wärmetransportmechanismen und somit die thermischen Eigenschaften des Werkstoffs von Bedeutung [75, 83].

Thermische Eigenschaften: Die thermischen Eigenschaften des Polymers beeinflussen das Sinterfenster, d. h. den Bereich zwischen dem Schmelzen und dem Kristallisieren [92]. Dieser Bereich sollte möglichst breit sein, um eine stabile SLS-Prozessführung zu gewährleisten [92]. Hersteller optimieren ihre Werkstoffe daher häufig hinsichtlich des Schmelzpunktes und des Kristallisationspunktes [92]. Dafür werden beispielsweise geringe Anteile eines zweiten

Monomers während der Polymersynthese einkondensiert [92]. Im Fall von PA 12 ist dies häufig Caprolactam, einem Monomer von PA 6 [92]. Dadurch kommt es zur Störung der molekularen Ordnung im System und somit zur Beeinflussung des Kristallisationsverhalten des Polymers [221]. Als Folge werden der Kristallisationspunkt (T_K) und die Kristallisationsenthalpie (ΔH_K) abgesenkt [92].

Die Wärmeleitfähigkeit des Polymerpulvers beeinflusst stark die Baugeschwindigkeit, die über den Laserstrahl zur Aufschmelzung einzubringende Energie [70, 102] und dadurch die Ausbildung des Schmelzebades [70]. Eine geringe Wärmeleitfähigkeit behindert den Wärmefluss im Pulverbett, wodurch das Schmelzebad örtlich begrenzt wird [102]. Dies verhindert, dass durch Wärmeleitung überdurchschnittlich viele, nicht zum Bauteil gehörende Pulverpartikel mit den Konturen des Bauteils verschmelzen [102]. Dadurch würde die Bauteilgeometrie geometrisch ungenauer werden. Eine höhere Wärmeleitfähigkeit, z. B. durch Additivieren mit Füllstoffen, kann hingegen dazu führen, dass die eingebrachte Energie über Wärmeleitpfade in tiefere Schichten transportiert wird und sich dadurch das Schmelzebad vergrößert [70]. Gath et al. [70] zeigten anhand der Verarbeitung LDS-additiverter Pulver, dass bei hohen Füllstoffgehalten das Additiv die Polymerpartikel abschirmte und als Folge das Aufschmelzen vermehrt durch Wärmeleitungseffekte zwischen LDS-Additiv und Polymerpartikeln erfolgte. In selektiv lasergesinterten Einzelschichten konnte vermehrt eine schlechtere Verbindung der Polymerpartikel und dadurch erhöhte Porosität festgestellt werden [70]. Die Partikelgröße des LDS-Additivs betrug dabei 700 nm. Hohe Wärmeleitfähigkeiten begünstigen darüber hinaus Bauteilverzug und Risse im Bauteil [70, 102].

Eine weitere wichtige thermische Eigenschaft ist die spezifische Wärmekapazität (c_p) in [J/gK]. Diese ist ein Maß für die Wärmemenge (ΔQ) in [J], die aufgebracht werden muss, um einen Körper der Masse (m_p) in [kg] um die Temperaturdifferenz (ΔT) von 1 [K] zu erwärmen. Dabei gilt für konstanten Umgebungsdruck der Zusammenhang nach Gleichung (9) [102, 144]:

$$\Delta Q = m_p \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (9)$$

Die Wärmemenge (ΔQ) ist die thermische Energie (E_{th}), die vom Laserstrahl zur Aufschmelzung des Materials aufgebracht werden muss [102, 144].

Das Pendant zur optischen Eindringtiefe (δ_{opt}) ist die Wärmeeindringtiefe (δ_{th}) [83, 202], welche in Abhängigkeit zur Laserwechselwirkungszeit (t_{ww}) steht. Diese gibt an, wie lange ein Punkt an der Oberfläche des Pulverbettes vollständig der direkten Bestrahlung durch den Laser ausgesetzt ist [83]. Die thermische Eindringtiefe lässt sich nach Gleichung (10) berechnen [83]:

$$\delta_{\text{th}} = \sqrt{t_{\text{ww}} \cdot \alpha_t} \quad (10)$$

$$\text{mit: } t_{\text{ww}} = \frac{d_L - d_{50}}{v_s} \text{ und } \alpha = \frac{\lambda_{\text{th}}}{\rho \cdot c_p}$$

Darin sind δ_{th} die Wärmeeindringtiefe in [μm], α_t die Temperaturleitfähigkeit in [mm^2/s], d_L der Laserstrahldurchmesser in [m], d_{50} der mittlere Partikeldurchmesser in [μm], v_s die Scangeschwindigkeit in [m/s], λ_{th} die Wärmeleitfähigkeit in [W/mK], ρ die Festkörperdichte bzw. ρ_t die Pulverklopfichte in [g/cm^3] und c_p die spezifische Wärmekapazität in [J/gK]. Werte für die Wärmeeindringtiefe von PA 12 nach Rechtenwald [83] und ihre Parameter zur Berechnung sind der nachfolgenden Tabelle 5 zu entnehmen:

Tabelle 5 Thermische Eindringtiefen von Polyamid 12 nach [83].

Material	d_L [μm]	d_{50} [μm]	v_s [m/s]	t_{ww} [ms]	ρ_t [g/cm^3]	c_p [J/gK]	λ_{th} [W/mK]	α_t [mm^2/s]	δ_{th} [μm]
PA 12 Festkörper [83]	650	-	5,0	0,12	1,01	1,60	0,23	0,142	4,13
PA 2200 Pulver [83]	650	55	5,0	0,12	0,53	1,60	0,09	1,108	3,60

Zusammenfassend zeigt sich, dass eine Oberflächenquelle vorliegt, wenn die optische Eindringtiefe deutlich geringer ist als die thermische Eindringtiefe [75, 83]. In diesem Fall erfolgt die Energieeinkopplung vorwiegend durch Wärmetransportmechanismen [75, 83]. Dies tritt in der Regel bei metallischen Werkstoffen auf [83]. Ist hingegen die optische Eindringtiefe deutlich größer als die thermische Eindringtiefe, so erfolgt die Energieeinkopplung als Volumenquelle [75, 83]. Vergleicht man z. B. unter Einbringung von CO_2 -Laserstrahlung die optische Eindringtiefe von Kunststoffen wie Polyamid 12, von 80 μm [83] mit ihrer thermischen

Eindringtiefe von 5 μm [83], so kann beim selektiven Lasersintern von Kunststoffen von einer Volumenquelle ausgegangen werden [83].

2.4.3 Materialverhalten lasergesinterter Bauteile aus Polyamid 12

Bauteilstruktur: Die mechanischen Eigenschaften selektiv lasergesinterter Bauteile sind stark abhängig vom Energieeintrag in das Pulverbett [80]. Mit Zunahme des Energieeintrages in das Pulverbett erhöht sich der Anteil an aufschmelzenden Pulverpartikeln [222-224]. Zudem zeigte sich, dass ein steigender Anteil an aufgeschmolzenem Material zu einer Reduzierung der Kristallinität führt, da unaufgeschmolzene Pulverpartikel einen höheren Kristallinitätsgrad ($K_{\text{Krist.}}$) aufweisen als das aufgeschmolzene Material [222, 225]. Majewski et al. [222] ermittelten, dass die Kristallinität des Pulverwerkstoffes von Typ Duraform PA 12 bei 47 % lag und nach vollständigem Aufschmelzen der Pulverpartikel und anschließender Rekristallisation auf 25 % sank.

Damit die aufgetragene Pulverschicht vollständig aufgeschmolzen werden kann ist ein ausreichend hoher Energieeintrag durch einfallende Laserstrahlung notwendig [14, 80, 96, 108, 109]. Im Zusammenhang mit den optischen und thermischen Pulvereigenschaften (vgl. Kapitel 2.4.2) ergeben sich dadurch ausreichend hohe optische und thermische Eindringtiefen, damit die Polymerschmelze der aktuellen Schicht mit der darunterliegenden bereits lasergesinterten Schicht ausreichend überlappen kann, um Bauteile mit hoher Dichte und geringer Restporosität (ϵ_{Por}) von 1 bis 2 % zu bilden [14, 80, 96, 108, 109].

Wissenschaftliche Studien [217, 226] zum selektiven Lasersintern am Beispiel von Polycarbonaten zeigten zudem, dass ein zu hoher Energieeintrag verstärkt zur Bildung von runden Poren im Material führen kann. Diese Poren lassen sich dabei auf Zersetzungseffekte zurückführen [217, 226]. Prinzipiell jedoch verbessern sich die mechanischen Eigenschaften sowie die Dichten der Bauteile mit Zunahme des Energieeintrages bis hin zur Zersetzungsgrenze [217, 226].

Rechtenwald et al. [83, 227, 228] unterteilten die Entstehung der Struktur in Einzelschichten anfänglich in drei Phasen: 1. Unvollständige Versinterung, d. h. Ausbildung einer Schichtstruktur aus aufgeschmolzenen und porösen Schichten; 2. Optimale Versinterung, d. h. Ausbildung einer kompakten und vollständig versinterten Struktur mit geringer Restporosität;

3. Struktur wie 2. aber zu hoher Energieeintrag, der zu einer Formänderungen des Bauteils führte. Weitere Studien belegten diese Strukturthesen für Polyoxymethylen (POM) [13] und ansatzweise für Polyamid 12 [185, 229], wobei sich bei Polyamid 12 feinere Sphärolithstrukturen ausbilden [13, 185]. So lässt sich die Entwicklung der Sinterstrukturen in Einzelschichten im selektiven Lasersinterprozess gar in sechs Stufen, die abhängig von den Prozessparametern, darunter besonders von dem Energieeintrag, sind, unterteilen (siehe Abbildung 19) [14, 83].

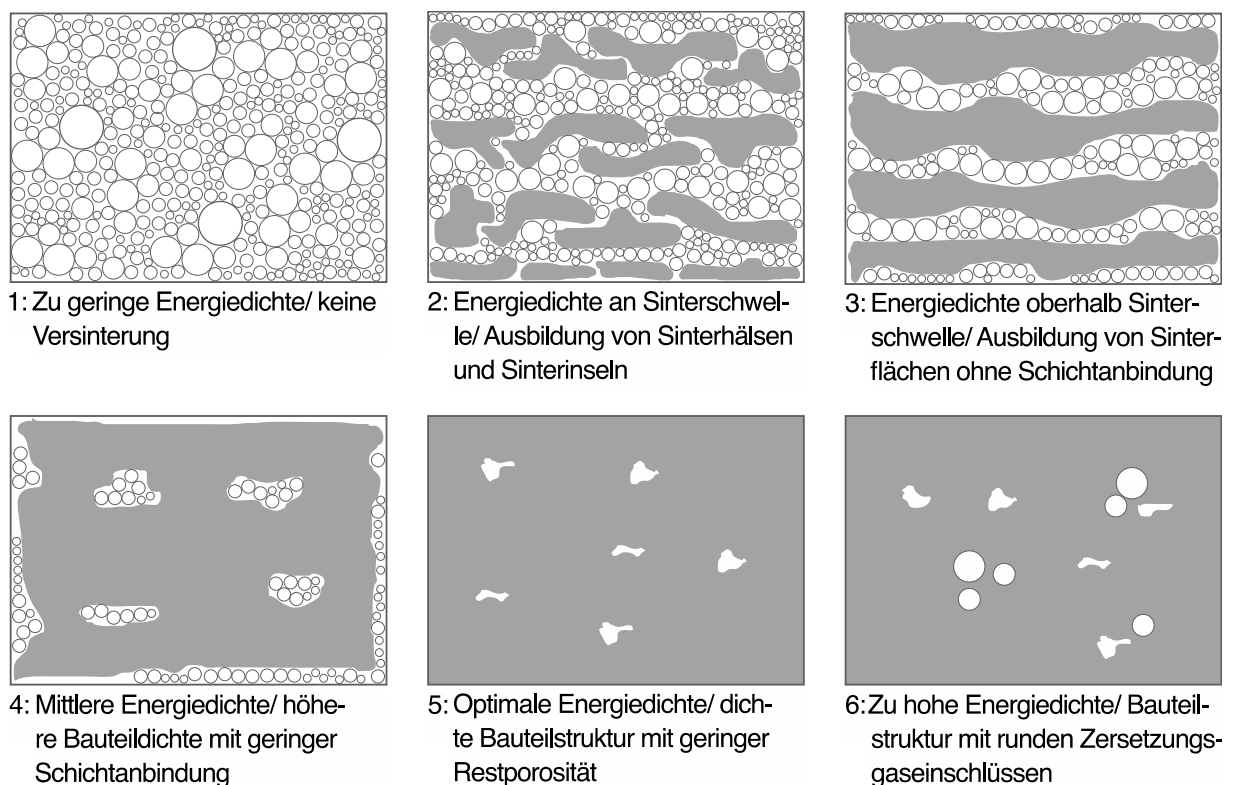


Abbildung 19 Schematische Entwicklung der Sinterstruktur in Einzelschichten lasergesinterter Bauteile in Abhängigkeit des Energieeintrages nach [14].

Stufe 1 ist der Ausgangszustand der Pulverschicht unmittelbar nach dem Schichtauftrag. Durch die Temperatur in der Baukammer werden die Pulverpartikel des teilkristallinen Polymers schrittweise erwärmt. Zunächst ist die Energiedichte jedoch noch zu niedrig, um die Pulverpartikel miteinander zu versintern, d. h. miteinander zu verbinden [14, 83].

In Stufe 2 erwärmt sich das Pulver in der Baukammer über die Glasübergangstemperatur bis in den unteren Teil des Schmelzebereiches, dann erweichen die amorphen Teile der Poly-

merstruktur sowie wenige kristalline Anteile [83]. Es erfolgt eine erste adhäsive Anbindung einiger Partikel untereinander in Form von Sinterhälsen und Sinterinseln [14, 75, 83]. Rechtenwald [83] stellte in dieser Stufe darüber hinaus eine unerwünschte Agglomeratbildung fest, welche zur Veränderung der Partikelgrößenverteilung im Pulverbett führen kann.

In Stufe 3 werden die vorgeheizten Partikel durch den Laser weiter erwärmt. Die Energiedichte liegt bereits oberhalb der Sinterschwelle, sodass es zur Ausbildung von einzelnen Sinterflächen / Schmelzefilmen, jedoch ohne Schichtanbindung, kommt, indem die kristallinen Strukturen weiter schmelzen und sich der Großteil der Pulverpartikel innerhalb einer Schicht adhäsiv miteinander verbindet [14, 75, 83].

In Stufe 4 wird eine mittlere Energiedichte erreicht, bei der eine ausgeprägte Änderung der Partikelform und die Ausbildung von Sinterhälsen erfolgt [14, 75, 83]. Sinterhälsen entstehen, wenn die Temperatur in den Pulverpartikeln so hoch ansteigt, dass die entstandene Polymer-schmelze, in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie und entgegen der verbliebenen Viskosität der Schmelze, die kohäsiven Kontaktflächen überschreitet und das Pulverpartikel verformt [83]. Mit Zunahme der Temperatur und dem damit verbundenen Schmelzevolumen wachsen die Durchmesser der Sinterhälsen an [83]. Zudem beginnt in dieser Stufe die Schichtanbindung in die Tiefe, d. h. die interlamellare Anbindung [14].

In Stufe 5 ist die optimale Energiedichte erreicht, sodass die Pulverpartikel vollständig aufgeschmolzen sind. Sämtliche Lamellen haben sich miteinander verbunden und bilden aufgrund der niedrigen Viskosität einen geschlossenen Schmelzefilm aus [83]. Die aufgeschmolzene Schicht sinkt ein und Gaseinschlüsse können entweichen [83], sodass sich eine dichte Bauteilstruktur mit geringer Restporosität ausbildet [14].

In Stufe 6 ist die Energiedichte so hoch, dass die Zersetzungsgrenze erreicht wird und sich aufgrund des Zersetzungsgases runde Poren im Material bilden [13, 83, 130, 185, 217, 226, 228-230]. Die Zersetzungseffekte führen jedoch nur für sehr hohe Energiedichten zu einer Zunahme von Poren im Bauteil [14]. Zudem vergrößert sich die Porengröße (A_{Por}) mit zunehmender Energiedichte (besonders ab $0,04 \text{ J/mm}^2$) auf Größen vergleichbar mit der Schichtdicke [14].

Zuvor wurde erklärt wie sich die Sinterstruktur in einer Einzelschicht bildet. Damit jedoch ein Bauteil generiert werden kann, müssen sich die einzelnen Schichten ebenfalls durch Bildung von Sinterstrukturen verbinden. Um die neu aufgebrauchte Schicht mit der darunter liegenden Schicht zu verbinden, müssen die Energiedichte sowie die optische und thermische Eindringtiefe ausreichend hoch sein [83]. Dies ermöglicht dann, dass sich der neu gebildete Schmelzfilm mit dem vorherigen verbinden kann. Nach Wilkening [143] muss die Sintertiefe in einem vorgeheizten Pulverbett mindesten 50 – 100 % höher sein als die beabsichtigte Schichtdicke. Daraus ergibt sich für eine Schichthöhe von 0,15 mm eine Sintertiefe zwischen 0,225 – 0,300 mm [83].

Selektiv lasergesinterte Strukturen bestehen somit aus Volumenelementen und Grenzschichten. Als Grenzschicht wird dabei der Bereich zwischen zwei aufeinander folgenden Pulverschichten betrachtet, der einen wiederholten Energieeintrag erfährt und dadurch über eine erhöhte Festigkeit und Steifigkeit verfügt [130]. Diese Definition des lasergesinterten Schichtverbundes ist in Abbildung 20 dargestellt.

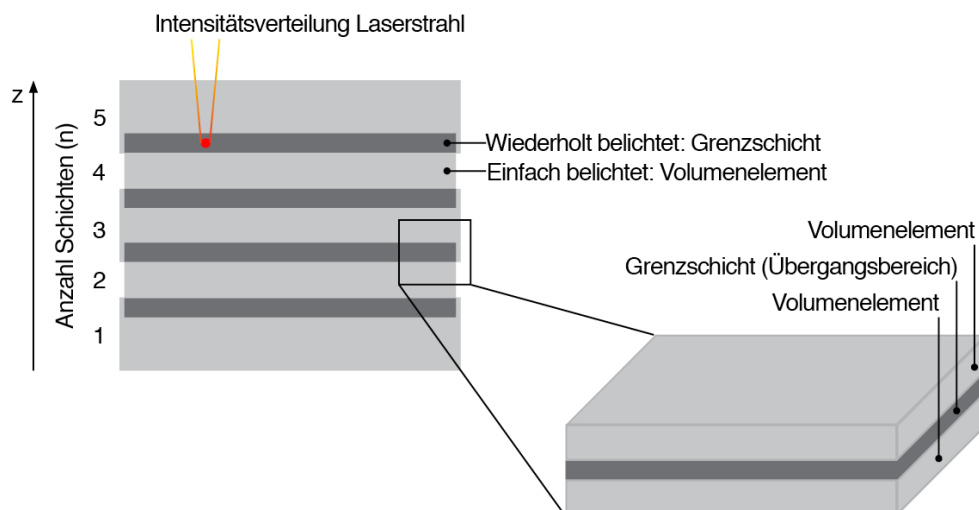


Abbildung 20 Definition des lasergesinterten Schichtverbundes. Technologische Abgrenzung von Volumenelementen und Grenzschichten (links) und Materialmodell der lasergesinterten Schichtstruktur (rechts) nach [130].

Die mechanischen Eigenschaften lasergesinterner Bauteile resultieren somit aus den Eigenschaften der einzelnen Schichten [130]. Der Schichtverbund kann folglich als Reihen- oder Parallelschaltung einzelner Schichten betrachtet werden [130]. Im Fall der Reihenschaltung

kommt es i. d. R. durch lokal zu hohe Dehnung zum frühzeitigen Versagen des Bauteils [130]. Die mechanischen Eigenschaften werden zudem durch die Anzahl der Schichten, die Schichtdicke sowie durch die Verteilung der Grenzschichten beeinflusst [130]. Bei Anstieg des Grenzflächenvolumens konnte dabei ein erhöhtes Deformationsvermögen beobachtet werden [130].

Im Gegensatz zu Blattmeier [130] erachten Rechtenwald et al. [83, 227, 228] jedoch die Grenzschicht als Schwachstelle lasergesinterter Strukturen. Untersuchungen an selektiv lasergesinteren Prüfkörpern aus Polyetheretherketonen (PEEK) bestätigen eine erhöhte Abhängigkeit der Grenzschicht von den Prozessparametern. So führen eine hohe Schichtdicke, niedrige Vorheiztemperatur (T_P), niedrige Energiedichte, ein zu großer Hatchabstand sowie zu geringe Schmelzefließfähigkeit (η) [230] verstärkt zu Porosität in der Grenzschicht. Leigh [230] beobachtete zudem, dass sich für Polyamid 11 mit Abnahme der Porosität in der Grenzschicht ein Übergang von sprödem zu einem duktileren Bruchverhalten einstellt. Des Weiteren kann durch Reduzierung der Porosität in der Grenzschicht das Anisotropieverhalten lasergesinterter Bauteile verbessert werden [230]. Zahlreiche wissenschaftliche Studien [14, 104, 107, 145, 197, 231-238] an Polyamid 12 belegen die Anisotropie zwischen Bauebene und Aufbaurichtung in den mechanischen Kennwerten wie Zugfestigkeit (σ_{\max}) und Bruchdehnung (ε_B). So beträgt der Unterschied zwischen Bauebene und Aufbaurichtung für die Zugfestigkeit rund 14,1 % und für die Bruchdehnung rund 29,1 % [14]. Bedingt durch den schichtweisen Aufbau werden in Bauebene tendenziell höhere Materialkennwerte erzielt als senkrecht dazu in Aufbaurichtung [14].

Bauteildichte: Wegner [14] zeigte in seinen Untersuchungen an Polyamid 12 (PA 2200 der EOS GmbH) einen nichtlinearen Einfluss der Volumenenergiedichte auf die Bauteildichte (ρ_B) auf. Bei Volumenenergiedichten von unterhalb $0,15 \text{ J/mm}^3$ für den Anlagentyp DTM Sinterstation 2500HS von DTM / 3D-Systems und $0,175 \text{ J/mm}^3$ für den Anlagentyp EOS Formiga P100 der EOS GmbH erfolgt für beide Anlagentypen keine ausreichende Aufschmelzung des Materials, sodass hochporöse Bauteile mit Dichten unterhalb von $0,9 \text{ g/cm}^3$ entstanden [14]. Bei Erhöhung der Volumenenergiedichte oberhalb der zuvor genannten Werte, wurde eine Verbesserung der Bauteildichte erreicht [80], bis sich die Bauteildichte auf einem konstanten Niveau von rund $0,97 \text{ g/cm}^3$ für ausreichend große Bauteile (Scanvektorenlänge (vgl. Bauteillänge) $L_s > 25 \text{ mm}$) einpendelte [14]. Auch Drummer et al. [239, 240]

konnten nachweisen, dass eine Erhöhung der Heizrate zu höheren Dichten in der Bauteilebene (x-y-Ebene) führte. Im Vergleich dazu reduzierte sich jedoch die Schmelztiefe, wodurch die Verbindung zwischen den Schichten in Aufbaurichtung geschwächt wurde [239-241]. Die Feststoffdichte von $1,02 \text{ g/cm}^3$ von Polyamid 12 konnte jedoch nicht erreicht werden [14, 242, 243]. Für Scanvektorklängen $\geq 50 \text{ mm}$ konnte für geringe Volumenenergiedichten eine deutlich höhere Restporosität nachgewiesen werden [14]. Bei weiterer Erhöhung der Volumenenergiedichte auf $0,4 \text{ J/mm}^3$ wurde ein deutlicher Anstieg der Restporosität auf 3,5 bis 4,5 % verzeichnet [14, 80]. Die höchsten Bauteildichten wurden jedoch unabhängig von der Scanvektorklänge bei Volumenenergiedichten von $0,225 \text{ J/mm}^3$ (EOS Formiga P100) und $0,25 \text{ J/mm}^3$ (DTM Sinterstation 2500HS) erreicht [14]. Somit ist auch ein Einfluss der Anlagentechnik, bedingt durch die unterschiedlichen Temperatureinstellungen, auf die Bauteildichte zu berücksichtigen [14]. Drummer et al. [80] identifizierten eine Volumenenergiedichte von $0,35 \text{ J/mm}^3$ für eine optimale Bauteildichte für PA 2200. Wegner [14] stellte zudem einen Zusammenhang zwischen der Scanvektorklänge und der Bauteildichte fest. So konnte mit Verkürzung der Scanvektorklänge eine Abnahme in der Bauteildichte verzeichnet werden [14].

Weiteren Einfluss auf die Bauteildichte hat die Schichtdicke. Hohe Bauteildichten werden vorrangig für niedrige Schichtdicken ($D_s \leq 0,10 \text{ mm}$) erzielt. Ab Schichtdicken $\geq 0,12 \text{ mm}$ werden geringere Bauteildichten ermittelt [14].

Elastizitätsmodul: Wegner et al. [234] konnten für den Elastizitätsmodul nahezu isotropes Verhalten nachweisen. Die Abweichung zwischen Bauebene und Aufbaurichtung betrug unter 5 % [234]. Eine neuere Studie von Wegner [14] an Polyamid 12 (PA 2200 der EOS GmbH) belegte eine Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Energiedichte. Ab einer Volumenenergiedichte von $0,25 \text{ J/mm}^3$ reduzierten sich auf der Lasersinteranlage EOS Formiga P100 die Abweichungen zwischen den verschiedenen Bauraumorientierungen und ein Elastizitätsmodul von 1500 bis 1600 N/mm^2 stellte sich ein [14]. Jedoch konnte ab Volumenenergiedichten von $0,40 \text{ J/mm}^3$ eine Verringerung des Elastizitätsmoduls verzeichnet werden [14]. Für die Lasersinteranlage vom Typ DTM Sinterstation 2500HS blieben nach Wegner [14] die Abweichungen zwischen den verschiedenen Bauraumorientierungen auch für hohe Volumenenergiedichten von $0,3 \text{ J/mm}^3$ weitestgehend bestehen. Im Vergleich dazu konnten Drummer et al. [80] über einen Volumenenergiedichtebereich von $0,2 - 0,6 \text{ J/mm}^3$ einen nahezu kon-

stanten Verlauf des Elastizitätsmoduls für PA 2200 verzeichnen. Der Elastizitätsmodul pendelte sich auf einen Wert von ca. 1850 N/mm^2 ein [80].

Zugfestigkeit: Einige Studien [14, 104, 105, 107, 145, 197, 231-238] an Polyamid 12 untersuchten die Zugfestigkeit lasergesinterter Bauteile in Abhängigkeit der Volumenenergiedichte. Daraus geht hervor, dass für einen Volumenenergieeintrag von rund $0,25 \text{ J/mm}^3$ sowohl in Bauebene als auch in Aufbaurichtung die höchsten Zugfestigkeiten zwischen 45 bis 50 N/mm^2 erreicht wurden. Zudem lag ab dieser Volumenenergiedichte für die Zugfestigkeit mit rund 10 % die geringste Abweichung zwischen Bauebene und Aufbaurichtung vor [14]. Gibson [145] und Sauer [197, 235] erhielten in diesem Volumenenergiedichtenbereich für die Zugfestigkeit jedoch Abweichungen von rund 60 % zwischen der Bauebene und der Aufbaurichtung. Diese Trendabweichung von den anderen Studien führte Wegner [14] auf die benutzte Lasersinteranlage zurück. Sowohl Gibson [145] als auch Sauer [197, 235] verwendeten für ihre Untersuchungen eine der ersten kommerziell verfügbaren Lasersinteranlagen vom Typ DTM Sinterstation 2000 (3D Systems, Rock Hill, South Carolina, USA), bei der Probleme wie Beschlag und einer damit verbundenen Verringerung der Laserleistung während des Prozesses auftraten [14]. Im Vergleich dazu lagen Drummer et al. [80] im Volumenenergiedichtebereich von $0,2 - 0,6 \text{ J/mm}^3$ auf einem konstanten Niveau von ca. 51 N/mm^2 für die maximale Zugfestigkeit von PA 2200.

Grießbach [105] untersuchte in seiner Dissertation den Einfluss weiterer Prozessparameter auf die Zugfestigkeit. So spielt die Bauraumtemperatur eine entscheidende Rolle. Mit Zunahme der Bauraumtemperatur steigt die Zugfestigkeit [105]. Allerdings verschlechtert sich parallel dazu die Oberflächengüte, da mit Zunahme der Bauraumtemperatur vermehrt unversinterte Pulverpartikel an den Bauteilaußenflächen anhaften [105].

Bruchdehnung: Wissenschaftliche Studien [14, 104, 107, 145, 197, 231-238] zeigten bzgl. der Bruchdehnungen selektiv lasergesinterter Prüfkörper hohe Abweichungen zwischen Bauebene und Aufbaurichtung auf. Erst ab deutlich höheren Volumenenergiedichten von $0,33 \text{ J/mm}^3$ reduzierte sich die Anisotropie in der Bruchdehnung auf Abweichungen von 2,6 bis 25 % [14]. Vereinzelt traten jedoch auch Abweichungen von bis zu 50 % auf [14]. Nach Wegner [14] ließ sich dies darauf zurückführen, dass die Bruchdehnung nicht nur durch die Energiedichte beeinflusst wird, sondern auch durch andere Parameter, sowie durch Zersetzungseffekte, die bei Polyamid 12 ab Energiedichten von $0,43 \text{ J/mm}^3$ auftreten können [80, 244, 245].

Besonders die Bruchdehnung in Aufbaurichtung wird am stärksten von den verschiedenen Prozessparametern beeinflusst [14]. Untersuchungen von Wegner [234], Usher [104] und Grießbach [105, 246] zeigten jedoch, dass durch Belichtungsstrategien wie die Doppelbelichtung nahezu isotrope mechanische Eigenschaften für selektiv lasergesinterter Bauteile erreicht werden konnten.

Für Volumenenergiedichten von $0,25 \text{ J/mm}^3$ bis $0,3 \text{ J/mm}^3$ konnten für Polyamid 12 in Bauebene Bruchdehnungen von 20 bis 22,5 % erreicht werden [14, 104, 107, 145, 197, 231-238]. Drummer et al. [80] ermittelten für Volumenenergiedichten von $0,2 - 0,35 \text{ J/mm}^3$ Bruchdehnungen von ca. 5 – 22 %. Oberhalb einer Volumenenergiedichte von $0,35 \text{ J/mm}^3$ verzeichneten Drummer et al. [80] bis $0,6 \text{ J/mm}^3$ eine Abnahme in der Bruchdehnung. In Aufbaurichtung wurden bei Volumenenergiedichten von $> 0,325 \text{ J/mm}^3$ Bruchdehnungen zwischen 12 bis 19 % ermittelt [14, 104, 107, 145, 197, 231-238]. Unterhalb Volumenenergiedichten von $0,30 \text{ J/mm}^3$ konnte Wegner [14] für alle Orientierungen außerhalb der Bauebene Sprödbbruch ohne definierte Streckgrenze nachweisen.

Die mechanischen Kennwerte selektiv lasergesinterter Bauteile lassen sich prinzipiell bis hin zur Zersetzungsgrenze wesentlich verbessern. Oberhalb der Zersetzungsgrenze ist mit Zunahme von Poren im Material eine Verschlechterung der mechanischen Kennwerte zu verzeichnen [13, 80, 102, 105, 107]. Des Weiteren können mit einer hohen Pulverbetttemperatur [83, 105, 197], horizontaler Orientierung der Probekörper im Bauraum [104, 105, 197], Mehrfachbelichtungen [102, 225, 234] sowie einer hohen Pulvergüte [197, 232, 247] die mechanischen Kennwerte noch weiter ausgereizt werden. Die besten mechanischen Kennwerte ließen sich für Polyamid 12 in einem Volumenenergiedichtebereich von $0,25$ bis $0,45 \text{ J/mm}^3$ sowie die höchste Dichte oberhalb von rund $0,2 \text{ J/mm}^3$ erzielen [14].

Oberflächenrauheit und -qualität: Die Oberflächenqualität selektiv lasergesinterter Bauteile kann durch den Grad der Orangenhaut bzw. durch die Oberflächenrauheit definiert werden [248-253]. Des Weiteren wird häufig die Maßhaltigkeit zur Beurteilung herangezogen [102, 197, 254]. Studien [102, 249-252] belegen, dass sowohl die Belichtungsparameter zur Generierung der Bauteilfüllung wie die Laserleistung, der Hatchabstand, die Scangeschwindigkeit und die Schichtdicke als auch der Energieeintrag zur Fertigung der Bauteilumrandung erheblichen Einfluss auf die Oberflächenqualität haben. Zudem beeinflusst die Orientierung der Prüfkörper im Bauraum die Oberflächenqualität [102, 249-252].

Maßhaltigkeit: Neben den zuvor genannten Parametern [255-260] üben die Laser-On-Off-Zeiten [261], die Bauteilgröße [258], die Scanvektorlänge (L_S) [197, 257] und die Schichtzeit (t_S) [130] Einfluss auf die Form- und Maßhaltigkeit selektiv lasergesinterter Bauteile aus.

Rissausbreitungswiderstand: Der Rissausbreitungswiderstand kennzeichnet den Widerstand eines Werkstoffes gegen die Ausbreitung eines Risses [262]. Dieser kann durch Auftragung der Amplitude der zyklischen Spannungsintensität (ΔK) gegenüber der Rissverlängerung pro Schwingspiel (da/dN) dargestellt werden [262]. Eine schematische Darstellung einer Rissausbreitungskurve ist in Abbildung 21 dargestellt.

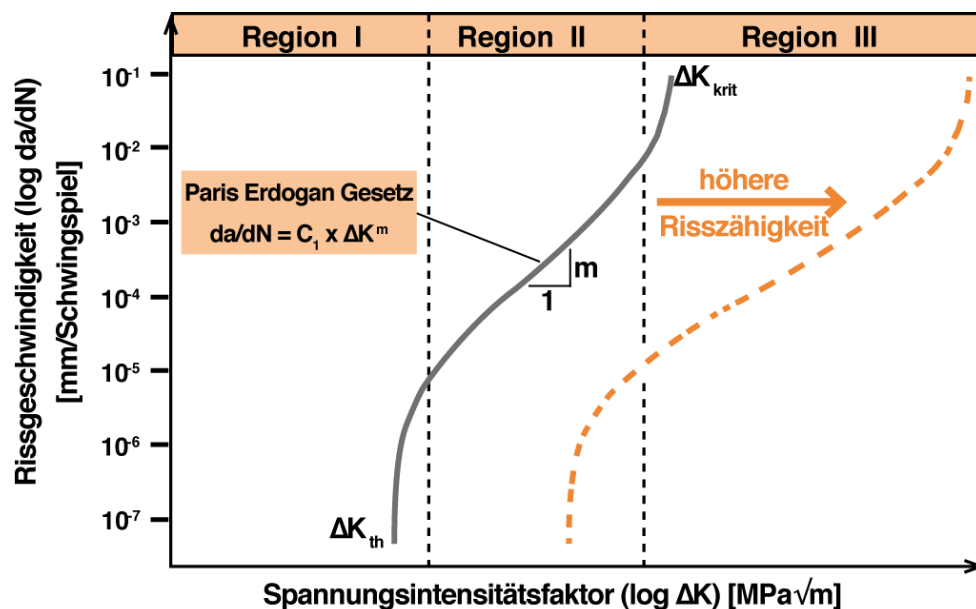


Abbildung 21 Schematische Darstellung einer Ermüdungsrissausbreitungskurve mit den typischen Regionen nach [263].

Je weiter rechts die Kurve im Diagramm angeordnet ist, desto höher sind der Risswiderstand und die Risszähigkeit des Materials. Ein potentieller Riss breitet sich somit bei einer definierten zyklischen Spannung langsamer im Material aus. Grundsätzlich lässt sich die Kurve in drei Regionen aufteilen [263, 264].

Die erste Region ist durch einen steilen Anstieg der Rissausbreitungsgeschwindigkeit und den Kennwert ΔK_{th} gekennzeichnet. Unterhalb von ΔK_{th} ist kein Rissfortschritt feststellbar [265]. Das Risswachstum in der ersten Region wird vorwiegend durch das Gefüge des Werkstoffes,

die Art der Schwingungsbeanspruchung und durch das Umgebungsmedium beeinflusst [263, 264].

Die zweite Region ist der Bereich der stabilen Rissausbreitung und ist bei doppellogarithmischer Auftragung durch eine lineare Abhängigkeit der Rissausbreitungsgeschwindigkeit von ΔK geprägt. Dieser Bereich wird zudem durch das Paris-Erdogan-Gesetz [266] in Gleichung (11) beschrieben:

$$\frac{da}{dN} = C_1 \cdot \Delta K^m \quad (11)$$

Darin sind (da/dN) die Rissausbreitungsgeschwindigkeit (Risslänge a , Schwingzahl N), m der Exponent beziehungsweise der Geradenanstieg in der zweiten Region, der werkstoffabhängig ist und C_1 eine Konstante, die sowohl vom Werkstoff als auch vom R-Wert ($R = K_{\min} / K_{\max}$) abhängig ist und ΔK ist die Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors [263].

Die Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors (ΔK) lässt sich gemäß Gleichung (12) aus der Differenz des maximalen Spannungsintensitätsfaktors und des minimalen Spannungsintensitätsfaktors berechnen.

$$\Delta K = K_{\max} - K_{\min} \quad (12)$$

Die Faktoren K_{\max} und K_{\min} können analog zum kritischen Spannungsintensitätsfaktor (K_{Ic}) nach Gleichung (14) und (15) berechnet werden. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor kann unter Voraussetzung eines ebenen Dehnungszustandes gemäß Gleichung (13) bestimmt werden.

$$K_{Ic} = \frac{F_m}{t \cdot \sqrt{w'}} \cdot f\left(\frac{a}{w'}\right) \quad (13)$$

$$K_{\max} = \frac{F_{\max}}{t \cdot \sqrt{w'}} \cdot f\left(\frac{a}{w'}\right) \quad (14)$$

$$K_{\min} = \frac{F_{\min}}{t \cdot \sqrt{w'}} \cdot f\left(\frac{a}{w'}\right) \quad (15)$$

Darin sind F_m die maximale Kraft, die zum Rissfortschritt benötigt wird, F_{\max} die maximale Kraft und F_{\min} die minimale Kraft, t die Prüfkörperdicke des CT-Prüfkörpers, w' die effektive Prüfkörperbreite des CT-Prüfkörpers und $f(a/w')$ ein geometrischer Term, der im Bereich von $0,2 < a/w' < 0,8$ gemäß Gleichung (16) berechnet werden kann [267].

$$f\left(\frac{a}{w'}\right) = \frac{\left(2 + \left(\frac{a}{w'}\right)\right)}{\left(1 - \left(\frac{a}{w'}\right)\right)^{3/2}} \cdot \left(0,886 + 4,64 \left(\frac{a}{w'}\right) - 13,32 \left(\frac{a}{w'}\right)^2 + 14,72 \left(\frac{a}{w'}\right)^3 - 5,6 \left(\frac{a}{w'}\right)^4\right) \quad (16)$$

Die dritte Region weist ein stark beschleunigtes Risswachstum auf und ist durch instabile Rissausbreitung gekennzeichnet, die bei Erreichen der Risszähigkeit (ΔK_{krit}) des Materials zum Rest- oder Gewaltbruch führt [268].

Wesentlichen Einfluss auf die Kurvenlage hat der R-Wert, welcher gemäß Gleichung (17) das Verhältnis von minimaler (σ_u) zu maximaler Spannung (σ_o), minimaler (F_{\min}) zu maximaler Kraft (F_{\max}) bzw. minimaler (K_{\min}) zu maximaler Spannungsintensität (K_{\max}) darstellt.

$$R = \frac{\sigma_u}{\sigma_o} = \frac{F_{\min}}{F_{\max}} = \frac{K_{\min}}{K_{\max}} \quad (17)$$

Mit Zunahme des R-Wertes sinkt der Rissausbreitungswiderstand und die Kurve verschiebt sich nach links [269-271]. Der Effekt des R-Wertes ist in der ersten und dritten Region besonders ausgeprägt [272]. Einen weiteren Einflussfaktor stellt der Elastizitätsmodul dar, mit dessen Zunahme sich die Rissgeschwindigkeit verringert [273-275]. Des Weiteren können sich bedingt durch die Mikrostruktur Streubänder einstellen, in denen die Rissgeschwindigkeit variiert. Der Rissausbreitungswiderstand wird zudem durch die Brucheigenschaften, die Rissfrontgeometrie und die Risschließung beeinflusst [273-275]. Die Kenngrößen des Zugversuches wie Streckgrenze und Zugfestigkeit haben jedoch keinen systematischen Einfluss auf die Rissausbreitungsgeschwindigkeit [272].

Das Ermüdungsverhalten selektiv lasergesinterter Bauteile ist bisher weniger erforscht. Blattmeier et al. [276] untersuchten beispielsweise den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das Ermüdungsverhalten lasergesinterter Prüfkörper aus PA 12 (PrimePart (EOS GmbH)). Dabei wurden CT-Prüfkörper mit Kerb senkrecht zur Schichtlage sowie mit Kerb im 45°-Winkel zur Schichtlage getestet [276]. Blattmeier et al. [276] stellten eine hohe Streu-

ung in den Messwerten bzgl. des Risswachstums fest und führte diese auf inhomogenes Risswachstum [130] im porösen Material zurück. Diese Inhomogenität zeigte sich in den Bruchflächen anhand der Ablenkung der Risse durch die Schichtstruktur [130]. Das Einsetzen der Rissausbreitung erfolgte bei $1,1 \text{ MPa}\sqrt{m}$ [276]. Ein Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit, wie z. B. Rauheit, konnte nicht festgestellt werden [276]. Die selektiv lasergesinterten CT-Prüfkörper zeigten einen höheren Widerstand gegenüber Rissinitiierung und Rissfortschritt als ihre spritzgegossenen Pendanten [130, 276]. Des Weiteren wiesen Blattmeier et al. [276] für selektiv lasergesinterte CT-Prüfkörper aus PA 12 ein geringes Deformationsverhalten und kein Versagen im untersuchten dynamischen Lastbereich nach. Die selektiv lasergesinterten CT-Prüfkörper zeigten geringeres Kriechverhalten und eine bessere Beständigkeit gegenüber dynamischer Belastung im Vergleich zum spritzgegossenen Pendant [276]. In weiteren Studien untersuchte Blattmeier [130] den Einfluss der Heterogenität von Volumenelementen und Grenzschichten auf das Ermüdungsverhalten. Dabei wurde inhomogenes Risswachstum im porösen Material festgestellt [130]. Die Risszähigkeit nahm mit Erhöhung der Anzahl, der von einem Riss beanspruchten Schichten zu [130]. Somit trug die Schichtdicke (D_s) zur Erhöhung der Risszähigkeit bei [130]. Zudem konnte die Risszähigkeit über die Orientierung der Bauteilgeometrie im SLS-Prozess sowie über die Aufbaurichtung beeinflusst werden [130].

Van Hooreweder et al. [277] untersuchten das Ermüdungsverhalten unter Zug-Druck-Belastung an selektiv lasergesinterten sowie spritzgegossenen Rundzugproben (gekerbt und ungekerbt) aus PA 12 durch Auswertung von S-N-Kurven. Anhand der Untersuchungen zeigten sie, dass die Aufbaurichtung einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Ermüdungseigenschaften, die Dichte, den Kristallinitätsgrad und die Kristallstruktur selektiv lasergesinterner Prüfkörper hat, sofern die Pulverpartikel bei der Fertigung vollständig aufgeschmolzen sind [277]. Dies führte dann auch zu gleichen inter- und intra-laminaren Ermüdungseigenschaften [277]. Darüber hinaus wurde aufgezeigt, dass unaufgeschmolzene Pulverpartikel Ermüdungsriss initiieren können und je geringer die Bauteildichte war, desto höher war das Risiko der Rissinitiierung [277]. Den Poren in lasergesinterten Strukturen konnte jedoch keine Beschleunigung oder Initiierung von Ermüdungsrissen zugeschrieben werden [277].

In einer neueren Studie führten Salazar et al. [278] Ermüdungsrissausbreitungsversuche ($f = 1 \text{ Hz}$, $R = 0,1$, $50 \times 48 \times 10 \text{ mm}^3$) an selektiv lasergesinterten CT-Prüfkörpern aus PA 12

(DuraForm, 3D Systems) bei 23 ° und -50 °C durch. Das Ermüdungsverhalten blieb nachweislich unbeeinflusst von der Temperatur [278]. Zudem wurde in beiden Fällen auf der Bruchoberfläche ausgeprägtes Crazeing (dt. Haarrissbildung) beobachtet [278].

Auf das Ermüdungsrisssverhalten selektiv lasergesinterter Verbundwerkstoffe wird unter anderem im nachfolgenden Kapitel eingegangen.

2.4.4 Materialverhalten lasergesinterter Bauteile aus Polyamid 12-Verbundwerkstoffen

Im vorherigen Kapitel wurden ausführlich die Materialeigenschaften selektiv lasergesinterter Bauteile aus Polyamid 12 diskutiert. Die Studien zum Materialverhalten selektiv lasergesinterter Bauteile aus Polyamid 12-Verbunden sind deutlich begrenzt und wurden in Kapitel 2.4.2 bereits angesprochen. Athreya et al. [150] untersuchten die elektrische Leitfähigkeit von Ruß gefülltem Polyamid 12. Ein Rußgehalt von 4 Vol.% führte zu einer 5-fach höheren elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zum ungefüllten Ausgangsmaterial [150]. Goodridge et al. [154] untersuchten die elektrische Leitfähigkeit von mit Karbonnanofasern gefülltem Polyamid 12 und erzielten mit 3 Vol.% einen Anstieg des Speichermoduls um 22 %. Yan et al. [156] erzielten in ihrer Studie zu Polyamid 12 mit 30, 40 und 50 Gew.% Karbonfasern einen Anstieg in der Biegefestigkeit um 114 % im Vergleich zum ungefüllten Polyamid 12. Griebach [105] zeigte, dass sich faserförmige Füllstoffe im Bauraum der Lasersinteranlage in Pulveraufrichtsrichtung orientieren und so zu anisotropischen Bauteileigenschaften führten.

In einer weiteren Studie untersuchten Wudy et al. [165] die Materialeigenschaften von Polyamid 12 mit 10, 30 und 50 Vol.% Glaskugeln gefüllt. Dabei zeigte sich, dass mit Zunahme der Glaskugelmkonzentration die Schüttdichte der Pulvermischung anstieg [165]. Zudem fungierten die Glaskugeln während des selektiven Lasersinterprozesses als Kristallisationskeime und verschoben die Kristallisationstemperatur zu höheren Temperaturen [165].

In der Studie von Salmoria et al. [155] konnte ein Effekt von CNTs auf den Speichermodul von Polyamid 12 festgestellt werden. So führte ein Füllstoffgehalt von 0,5 Gew.% zu einer Erhöhung des Speichermoduls von 12 % im Vergleich zum ungefüllten Material [155].

Eine der Studien zum Einfluss von metallischen Füllstoffen auf Polyamid 12 ist die Studie von Mazzoli et al. [147]. Darin wurde das mit Aluminium gefüllte SLS-Pulver AlpaCem - AC

($d_{50} = 45 \mu\text{m}$; $d_{90} = 26 - 75 \mu\text{m}$) der C.E.M Srl untersucht [147]. Die generierten Bauteile wiesen eine bessere Oberflächengüte und Formstabilität auf als das ebenfalls untersuchte Pendant DuraForm GF (Glaskugel gefülltes Polyamid 12; $d_{50} = 58 \mu\text{m}$; $d_{90} = 25 - 92 \mu\text{m}$) der 3D Systems GmbH [147].

Des Weiteren untersuchten Rietzel et al. [148] die Materialeigenschaften von Polyamid 12 (PA 2200 der EOS GmbH) mit 0,075 Vol.% Ruß (Flammruß 101 der Evonik Industries AG) als IR-Absorber und 20 Vol.% Kupferkugeln (Rogal Kupfer GK 0/50 der Schlenk AG) bzw. 20 Vol.% Aluminiumgrieß (Aluminiumgrieß fein der AS Sternisa Modellbaustoffe) zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit. Die Materialien wurden im Maskensinterverfahren verarbeitet [148]. Untersuchungen an Pulverpresslingen zeigten, dass im Vergleich zum ungefüllten PA 12-Pulver (0,075 W/mK) die additivierten Pulver erhöhte Pulver-Wärmeleitfähigkeiten von bis zu 0,15 W/mK aufwiesen [148]. Die Feststoffwärmeleitfähigkeit der maskengesinteren Bauteile konnte von 0,25 W/mK im ungefüllten Zustand durch Hinzugabe von 40 Vol.% Aluminiumgrieß auf 1,55 W/mK erhöht werden [148]. Kühnlein et al. [148] führten dies auf die Bildung von Kontaktstellen zwischen den Partikeln zurück, deren Anzahl mit Erhöhung des Füllstoffgehalts steigt und so die Bildung von Wärmeleitpfaden ermöglichen. Die maskengesinteren Bauteile wurde darüber hinaus in Zugversuchen gemäß DIN EN ISO 527 [279] getestet und hinsichtlich E-Modul, Bruchspannung und Bruchdehnung charakterisiert [148]. Dabei wurde nur für 20 Vol.% Kupferkugeln bzw. 20 Vol.% Aluminiumgrieß eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls verzeichnet [148]. Ansonsten führte der Füllstoff zu einer Verringerung der Festigkeit und der Bruchdehnung des Reinmaterials [148]. Dies wurde auf eine schlechte Füllstoff-Matrix-Anbindung zurückgeführt, wodurch es zu Kerbstellen an den Grenzflächen und somit zum frühzeitigen Versagen der Prüfkörper kam [148]. Die Betrachtung der Prüfkörper mit 40 Vol.% Füllstoffgehalt zeigte nur für 40 Vol.% Aluminiumgrieß eine Verbesserung des Elastizitätsmoduls auf 3630 N/mm^2 . Die Bruchdehnung und Bruchspannung sanken hingegen wesentlich ab [148]. Kühnlein et al. [148] zeigten zudem, dass ab einem Füllstoffgehalt von 40 Vol.% die höher viskose Schmelze zu einer verringerten Schmelzefilmbildung führte und sich dadurch verstärkt Lunker in den Prüfkörpern bildeten [148].

Lanzl et al. [142] untersuchten in ihrer Studie den Einfluss verschiedener Füllstoffgehalte und Füllstoffformen auf die Eigenschaften selektiv lasergesinterter Prüfkörper aus Polyamid 12

(PA 2200, EOS GmbH). Als Füllstoff dienten sowohl Kupferflakes (Cubrotec5000, Schlenk AG, $d_{50} = 44 \mu\text{m}$) als auch Kupferkugeln (ECKA $< 45 \mu\text{m}$, ECKA Granules Germany GmbH, $d_{50} = 28 \mu\text{m}$), welche in Füllstoffgehalten von 5, 10, 15 und 20 Vol.% durch Vermischen ins Polyamidpulver eingearbeitet wurden [142]. Bei den höheren Füllstoffgehalten führten die Kupferflakes zu einer erhöhten Pulverporosität, während die Kupferkugeln die Pulverdichte verbesserten [142]. Lanzl et al. [142] führten dies darauf zurück, dass die Kupferkugeln aufgrund ihrer Geometrie deutlich besser Hohlräume im Polyamid 12-Pulver ausfüllen können. Des Weiteren konnte kein Einfluss des Kupfers auf die Schmelztemperatur des Polymers identifiziert werden [142]. Im Gegensatz dazu wurde jedoch ein verändertes Kristallisationsverhalten unter isothermalen Bedingungen bei Hinzugabe des Kupferpulvers beobachtet, da die Kupferpartikel als Kristallisationskeime fungieren [142]. Ferner beobachteten Lanzl et al. [142] einen Unterschied im Energieabsorptionsverhalten bedingt durch die Hinzugabe von Kupferpulver. Während die Kupferflakes ein deutlich stärkeres Reflektionsverhalten aufwiesen, ermöglichten die Kupferkugeln eine höhere Energieabsorption [142]. Bezugnehmend auf den selektiven Lasersinterprozess bedeutet dies ggf. eine höhere Energiedichte sowie eine höhere Prozesstemperatur [142]. Auch die Betrachtung der spezifischen Wärmekapazität, welche durch Hinzugabe von Kupfer linear sank, führte zur Annahme, dass zur Verarbeitung von Kupferverbunden mehr Energie in das Pulverbett eingebracht werden muss [142, 280].

Anhand Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeit zeigten [142] und [280], dass beim selektiven Lasersintern von Kupferverbunden der Wärmeeintrag nicht nur lokal ist wie bei ungefüllten Polymeren, sondern unkontrolliert im Material verteilt wird. Lanzl et al. [142] beobachteten diesen Effekt aufgrund ihrer Geometrie verstärkt bei Kupferflakes als bei Kupferkugeln. Die Hinzugabe von Kupferkugeln führte im Vergleich zum ungefüllten Polymer zu keiner Veränderung in der Wärmeleitfähigkeit [142]. Die Kupferkugeln waren durch das Polymer voneinander isoliert und bildeten keine Wärmeleitpfade aus [142]. Im Gegensatz dazu wiesen eigene Untersuchungen am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth nach, dass sich die Wärmeleitfähigkeit von Polyamid 12 durch Hinzugabe von Kupferpulver steigern ließ [280]. Sowohl Lanzl et al. [142] als auch die eigenen Untersuchungen [280] legten eine erhöhte Porosität für die Kupferverbunde dar. Das Additiv beeinflusste folglich den Wärmehaushalt im selektiven Lasersinterprozess [142, 280].

In den vorherigen Absätzen wurden die mechanischen Eigenschaften selektiv lasergesinterter Bauteile auf Basis von PA 12-Verbundwerkstoffen unter statischer Belastung betrachtet. Im Folgenden wird nun auf das Verhalten unter dynamischer Belastung eingegangen. Salazar et al. [278] untersuchten neben reinem Polyamid 12 (vgl. Kapitel 2.4.3) auch selektiv lasergesinterter CT-Prüfkörper aus Polyamid 12 mit 25 Gew.% Glasfasern (Kurzfasern bis 200 μm Länge) auf ihr Ermüdungsrissausbreitungsverhalten. Im Vergleich zum reinen Polyamid 12 versagte der Verbundwerkstoff sowohl bei Raumtemperatur (23 °C) als auch bei niedrigeren Temperaturen (- 50 °C) durch Sprödbbruch [278]. Beim Versagen bei Raumtemperatur bildeten sich glatte Bruchflächen mit erkenntlichem Sprödbbruch der Polymermatrix sowie Faser-Matrix-Ablösung und Faserbruch aus [278]. Die Fasern waren dabei vorwiegend parallel zur Bruchoberfläche orientiert [278]. Das Versagen der Prüfkörper erfolgte gemäß Salazar et al. [278] in der Reihenfolge: Deformation der Polymermatrix, Faser-Matrix-Ablösung, Bruchüberbrückung durch Fasern, Herausziehen der Fasern aus der Matrix und letztendlich Faserbruch. Im Vergleich dazu traten bei niedrigen Temperaturen vorwiegend intergranulare Brüche in der Größenordnung der Ausgangspulverpartikel (50 – 100 μm) auf [278]. Des Weiteren überwog bei niedrigen Temperaturen der Faserbruch gegenüber dem Herausziehen der Fasern aus der Matrix [278]. Aus der Studie von Salazar et al. [278] wurde deutlich, dass der Faseranteil ein Hindernis für die Ermüdungsrissausbreitung darstellte und dadurch das Ermüdungsrissausbreitungsverhalten verbesserte. Allerdings reduzierte der hohe Füllstoffanteil von 25 Gew.% auch die Fähigkeit der Polymermatrix Energie durch plastische Verformung zu absorbieren [278, 281]. Für den Verbundwerkstoff verbesserte sich zudem das Ermüdungsrissausbreitungsverhalten mit Reduzierung der Temperatur [278].

3 Zielsetzung

Dreidimensionale Schaltungsträger werden heutzutage vorwiegend als räumliche spritzgegosene Schaltungsträger (Molded Interconnect Devices (MIDs)) realisiert [4, 9, 10, 282, 283]. Laserdirektstrukturierte, funktionalisierte, flammgeschützte Pulverwerkstoffe bieten im selektiven Lasersinterprozess neuartige Methoden um MIDs herzustellen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, wissenschaftliche Grundlagen und Verständnis für die Entwicklung dreidimensionaler Schaltungsträger im selektiven Lasersinterprozess zu schaffen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Identifikation und Charakterisierung geeigneter Materialien.

Ausgehend vom Stand der Technik fokussiert sich diese Arbeit zunächst auf die Entwicklung eines flammgeschützten Polyamid 12-Pulvers durch kryogenes Vermahlen der kommerziell erhältlichen Polyamid 12-Spritzgusstype Vestamid X7166. Als Benchmark dient das kommerziell erhältliche, flammgeschützte Lasersinterpulver PA 2210 FR. Die Eigenschaften beider Materialien sollen erfasst und quantitativ beschrieben werden.

Anschließend soll durch Hinzugabe von Kupferpartikeln eine Funktionalisierung beider Materialien erzielt werden. Die Kupferpartikel dienen dabei als Wachstumskeime für eine mögliche selektive Metallisierung. Die entwickelten Pulver-Verbunde werden charakterisiert und hinsichtlich ihrer Metallisierungseigenschaften bewertet.

Auf Basis dieser Erkenntnisse soll ein Pulver-Verbund identifiziert werden, der im selektiven Lasersinterverfahren zu dreidimensionalen Schaltungsträger verbaut werden kann, welcher zu konventionellen 3D-MIDs vergleichbare mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften aufweist.

Daraus leiten sich für diese Arbeit die folgenden Teilziele ab:

- Zusammenhänge zwischen der Struktur und der Pulvermorphologie des Benchmarks PA 2210 FR und des kryogen gemahlenen Vestamid X7166, den Prozessparametern und den damit verbundenen Eigenschaften dieser selektiv lasergesinterten Prüfkörper aufzeigen.

- Die Untersuchung konzentrationsabhängiger Effekte der eingesetzten Metalladditive zur Keimbildung auf die mechanischen Eigenschaften von reinem Polyamid 12 sowie die Erarbeitung zugrundeliegender Struktur-Eigenschafts-Beziehungen unter Berücksichtigung des Füllstoffgehalts, der Partikelgröße und der eingebrachten Volumenenergiedichte.
- Die Wirkungsweise der Laseraktivierung von Polyamid-Kupfer-Verbunden soll verständlich werden und Wirkmechanismen identifiziert werden. Dies umfasst besonders den Einfluss von Partikelgröße und -konzentration.
- Die Identifikation geeigneter Polyamid-Kupfer-Verbunde für den Aufbau dreidimensionaler Schaltungsträger im selektiven Lasersinterprozess.
- Erfassung und quantitative Beschreibung leiterplattenspezifischer Eigenschaften eines geeigneten Polyamid-Kupfer-Verbundes und dessen Beurteilung hinsichtlich der Referenztechnologien.

Das im Rahmen dieser Arbeit erarbeitete Wissen ermöglicht die weitere Etablierung des selektiven Lasersinterns als Klein- und Kleinstserienfertigungsverfahren für hochindividualisierte dreidimensionale Schaltungsträger.

Zur erfolgreichen Umsetzung dieser Ziele wird die in Abbildung 22 dargelegte Vorgehensweise verfolgt. Dazu wird in Kapitel 6.1 zunächst das kryogen gemahlene Vestamid X7166 Pulver mit dem Benchmark, dem kommerziell erhältlichen Lasersinterpulver PA 2210 FR, verglichen und detaillierte Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erstellt. Auf diesen Ergebnissen aufbauend erfolgt in Kapitel 6.2 die Untersuchung der Polyamid 12-Kupfer-Verbunde. Dabei steht zunächst der Einfluss des Füllstoffgehalts und der Partikelgröße des Metalladditivs auf die Prozessierung und damit auf die mechanischen Eigenschaften im Vordergrund. In Kapitel 6.3 erfolgt dann eine Übertragung der Ergebnisse auf einen potenziellen dreidimensionalen elektronischen Schaltungsträger aus dem selektiven Lasersinterprozess. Dazu werden die in Kapitel 6.2 entwickelten Pulver-Verbunde hinsichtlich ihres Laseraktivierungs- und Metallisierungsverhaltens charakterisiert und evaluiert.

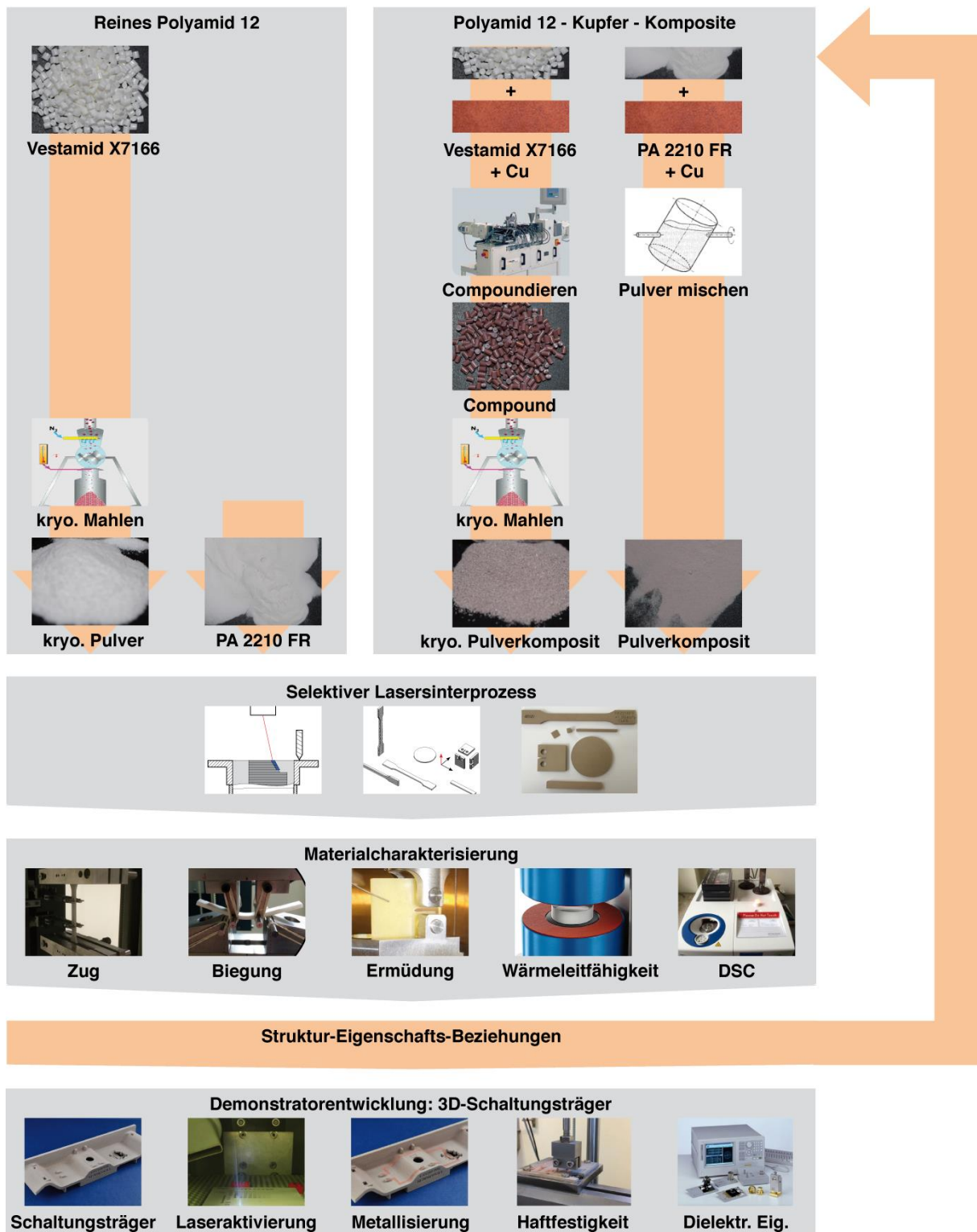


Abbildung 22 Graphische Darstellung der Vorgehensweise in dieser Arbeit.

4 Untersuchte Werkstoffe

4.1 Matrixwerkstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Auswahl der Matrixpolymere auf Basis der Marktsituation für Lasersinterpulver. Anders als für Spritzgieß-Anwendungen ist die Materialauswahl für das selektive Lasersintern noch recht gering. Dies ist besonders auf die Vielzahl der für die Verarbeitung im selektiven Lasersinterprozess notwendigen Schlüsseleigenschaften (vgl. Kapitel 2.4.2) wie den thermischen und rheologischen Eigenschaften, die Pulvergeometrie und Pulververteilung sowie die Absorptionseigenschaften bezüglich Laserstrahlung und das Alterungsverhalten während des Prozesses zurückzuführen [92]. Polyamid 12 bildet aufgrund seiner guten Verarbeitbarkeit das Standardmaterial für Lasersinterpulver [92] und eignet sich daher sehr gut für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit bzgl. des Additivierens für die Laserdirektstrukturierung und für die Pulverentwicklung durch kryogenes Vermahlen.

Als Benchmark wird das kommerziell erhältliche Lasersinterpulver PA 2210 FR [284] der EOS GmbH in Krailling, Deutschland, verwendet. Bei PA 2210 FR handelt es sich um ein durch Ausfällen [92] hergestelltes Polyamid 12-Pulver, das mit einem halogenfreien, chemischen Flammenschutzmittel versetzt ist [284]. Für das Material liegt nach Vorschrift UL 94 [285] die Einstufung V0 (2 mm) vor [284]. Die Geometrie der Pulverpartikel lässt sich aus der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 23 (a) entnehmen. Das Pulver weist die für Lasersinterpulver typische sphärische Partikelform, sowie eine enge Korngrößenverteilung mit einer mittleren Korngröße zwischen 20 – 80 μm auf [284]. Die Schüttdichte ist gemäß Hersteller mit 0,52 g/cm^3 angegeben und die Dichte selektiv lasergesinterter Bauteile mit $1,05 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ [284].

Für die Untersuchungen zur Pulverentwicklung durch kryogenes Vermahlen und den daraus resultierenden Materialeigenschaften wird die Spritzgießtype Vestamid X7166 [286] der Evonik Industries AG in Essen, Deutschland, verwendet. Dabei handelt es sich ebenfalls um ein mit halogenfreiem Flammenschutz versetztes Polyamid 12 [286]. Das Material kann nach Vorschrift UL 94 [285] mit V0 (1,6 mm) eingestuft werden [286]. Vestamid X7166 liegt als zylindrisches Granulat mit einer Durchschnittslänge von 2 – 3 mm und einem Durchmesser

von 2 mm vor (siehe Abbildung 23 (b)). Das Vestamid X7166 in Pulverform ist in Abbildung 38 dargestellt.

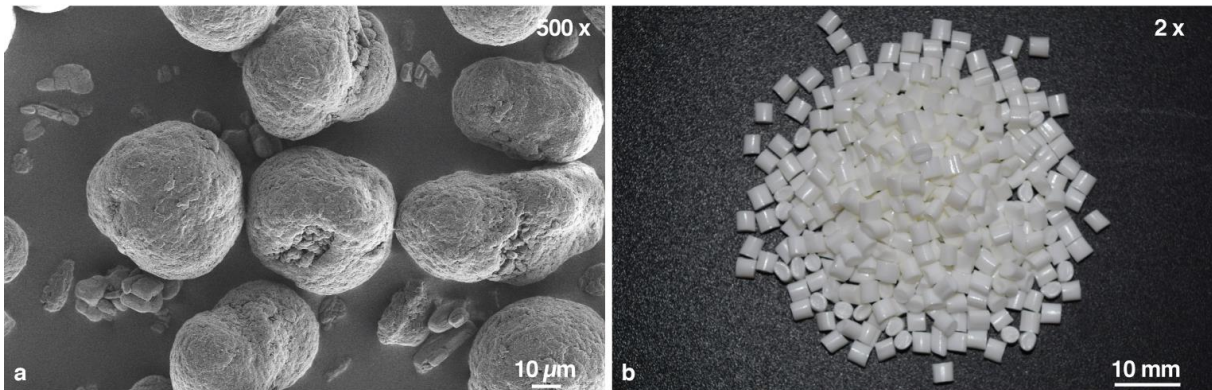


Abbildung 23 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des kommerziell erhältlichen Lasersinterpulvers PA 2210 FR (a) und Lichtbild des kommerziell erhältlichen Granulats Vestamid X7166 (b).

4.2 Füllstoffe

Damit die ausgewählten Matrixwerkstoffe laserdirektstrukturiert werden können, ist die Modifizierung mit metallhaltigen Wirksubstanzen notwendig [4, 44, 45, 287]. Dabei sollten die Wirksubstanzen folgende Eigenschaften (vgl. Kapitel 2.2) erfüllen:

- Abspaltung von Metallkeimen unter Einwirkung von Laserstrahlung [4, 45, 287]
- homogene Verteilung im Matrixpolymer durch Misch- und Compoundierprozesse [4, 44, 45]
- chemische Verträglichkeit mit dem Matrixpolymer [4, 45]
- thermische Stabilität bei Kunststoff-Verarbeitungstemperaturen [4, 45]
- keine negative Beeinflussung mechanischer und elektrischer Eigenschaften des Polymers [4]
- elektrisch nicht leitend [45]
- toxikologisch unbedenklich [45]
- im nicht-aktivierten Zustand katalytisch nicht aktiv [4, 44]

Basierend auf diesen Anforderungen wurden vier Kupferpulver ausgewählt, die sich in ihren Partikelgrößen und Geometrien unterscheiden. Zum Einsatz kamen die sphärischen Kupfer-

pulver Schlenk Rogal Cu 32 μm und Schlenk Rogal Cu 63 μm der Carl Schlenk AG in Roth, Deutschland, sowie die ultrafeinen spratzigen Kupferpulver Cu CH UF 10 (mittlere Korngröße 10 μm) und Cu CH UF 5 (mittlere Korngröße 5 μm) der GGP Metalpowders AG in Fürth, Deutschland. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Füllstoffe sind in Abbildung 24 dargestellt.

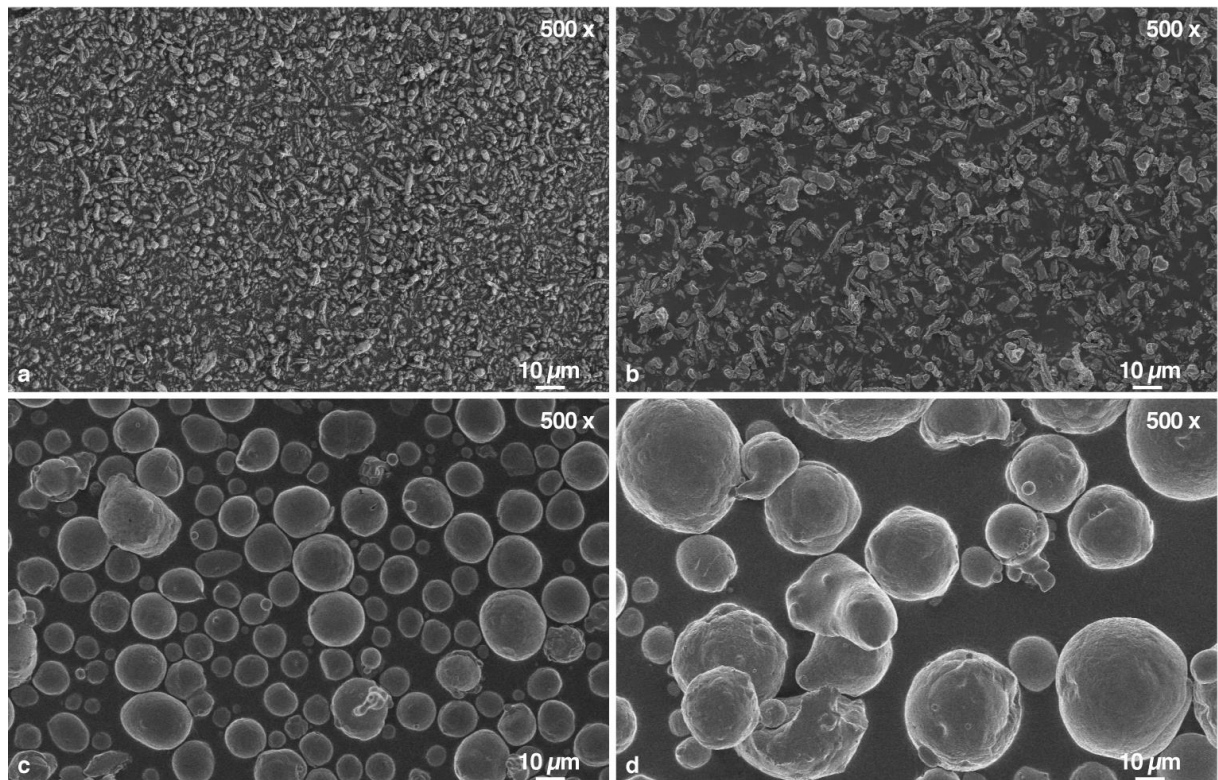


Abbildung 24 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Kupferpulver: Cu CH UF 5 μm (a), Cu CH UF 10 μm (b), Schlenk Rogal Cu 32 μm (c) und Schlenk Rogal Cu 63 μm (d).

5 Experimentelle Methoden

5.1 Herstellung von Pulvermischungen aus PA 2210 FR

Aus dem in Kapitel 4.1 aufgeführten Lasersinterpulver PA 2210 FR und den in Kapitel 4.2 aufgeführten Kupferpulvern werden Pulvermischungen hergestellt und systematisch bezüglich ihrer aus dem selektiven Lasersinterprozess resultierende Eigenschaften untersucht. Die Metalladditive werden durch Sieben in das Lasersinterpulver eingemischt und diese Pulver-Verbunde dann im Taumelmischer mit 60 U/min homogen vermischt. Tabelle 6 zeigt eine Übersicht über die erstellten Pulvermischungen. Fotografien der Pulvermischungen auf Basis von PA 2210 FR sind in Abbildung 25 dargestellt.

Tabelle 6 Untersuchte Pulvermischungen basierend auf PA 2210 FR.

Korngröße [μm]	5	10	32	63
Füllstoffgehalt [Gew. %]	2 / 5 / 10 / 20	5 / 10 / 20	5 / 10 / 20	5 / 10 / 20

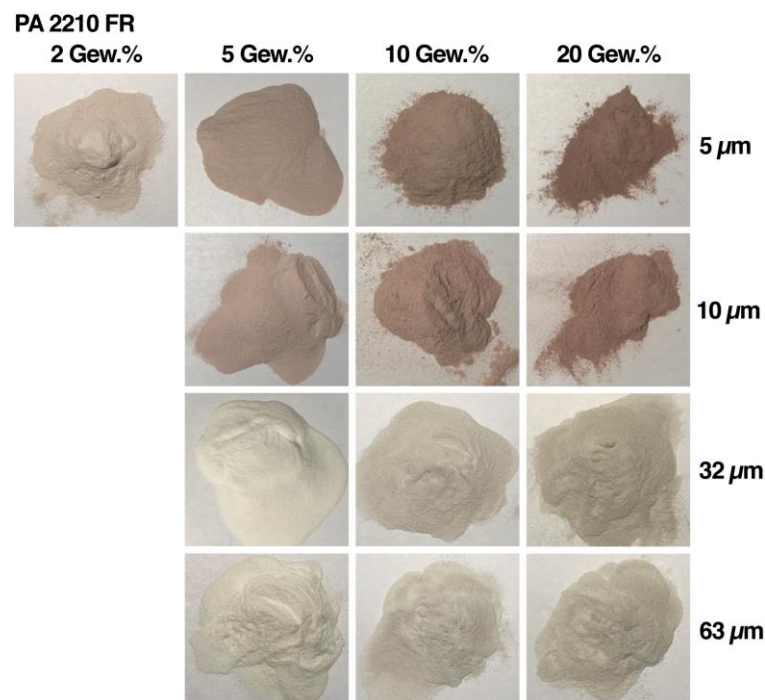


Abbildung 25 Fotografien der untersuchten Pulvermischungen auf Basis von PA 2210 FR.

Gleichung (18) ermöglicht die prozentuale Berechnung des Massenanteils der Metallkomponente (w_M) in einem Stoffgemisch.

$$w_M = \frac{m_M}{m_M + m_K} \quad (18)$$

Darin sind m_M die Masse der Metallkomponente sowie m_K die Masse der Kunststoffkomponente jeweils in [g]. Unter Berücksichtigung der folgenden stofflichen Beziehungen für die Massen beziehungsweise für die Volumina (V) der Komponenten gemäß Gleichung (19):

$$m_M = \rho_M \cdot V_M \text{ bzw. } m_K = \rho_K \cdot V_K \quad (19)$$

$$\text{mit: } V_M = N_P \cdot V_P = N_P \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \text{ und } V_K = V_G - V_M$$

mit den Indizes „K“ für die Kunststoffkomponente, „M“ für die Metallkomponente, „G“ für den Gesamtverbund und „P“ für die Partikel, kann schließlich die Anzahl der Kupferpartikel (N_P) nach Gleichung (20) berechnet werden. Dazu wird die Annahme getroffen, dass ein Gesamtvolumen (V_G) von 1 cm^3 betrachtet wird.

$$N_P = \frac{x_M \cdot \rho_K}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho_M - x_M \cdot \rho_M + x_M \cdot \rho_K)} \quad (20)$$

Darin sind r der Radius des Kupferpartikels in [mm] und ρ_M die Dichte der Metallkomponente ($8,92 \text{ g/cm}^3$) beziehungsweise ρ_K die Dichte der Kunststoffkomponente ($1,05 \text{ g/cm}^3$) in [g/cm^3] und x_M der gewichtsbezogene Anteil der Metallkomponente in [Gew.%].

5.2 Herstellung von Pulvermischungen aus Vestamid X7166

5.2.1 Compoundierprozess

Es wird ein Masterbatch aus Vestamid X7166 mit 10 Gew.% Cu CH UF $5 \mu\text{m}$ im Compoundierprozess hergestellt. Als Referenz wird auch das reine Vestamid X7166 ohne Kupferpartikel dem Compoundierprozess unterzogen, damit beide Materialien gleiche Ausgangsbedingungen für den Mahlprozess (siehe Kapitel 5.2.2) und den späteren selektiven Lasersinterprozess aufweisen. Dazu wird das Material vor dem Compoundierprozess zunächst für 16 Stun-

den bei 80 °C [286] in einem Granulattrockner Typ TLE 100 der Gerco Technik GmbH, Ennigerloh, Deutschland, getrocknet. Die Verarbeitung erfolgt in einem Compoundierextruder Typ Ko-Kneter MKS 30 der BUSS AG, Pratteln, Schweiz. Das Kupferpulver und das Kunststoffgranulat werden über zwei separate gravimetrische Dosiersysteme in Heizzone 1 hinzugegeben. Die Temperaturen der einzelnen Schneckenzone sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7 Temperaturen im Extruder für das Compoundieren von Vestamid X7166-Kupfer-Verbunden.

Heizzone	1 (Einzug)	2	3	4	5	6	7	8 (Düse)
Temperatur [°C]	100	160	175	180	190	200	210	210

Der Compoundierextruder wird mit einem Durchsatz von 5 kg/h, einer Drehzahl von 90 U/min sowie einer Drehzahl der Austragsschnecke von 60 U/min betrieben. Die Zerkleinerung des extrudierten Polymerstranges zu Granulat erfolgt über einen Granulator vom Typ Scheer SGS-25 der Reduction Engineering GmbH in Korntal-Münchingen, Deutschland. Die Geschwindigkeit am Einzug des Granulators beträgt 22,4 m/min.

5.2.2 Mahlversuche

Das kryogene Mahlen ist ein etabliertes Verfahren, um Pulverpartikel mit Durchmessern < 80 µm herzustellen. Die Mahlversuche werden an Granulaten des compoundierten Reinmaterials Vestamid X7166 und des Masterbatches aus Vestamid X7166 mit 10 Gew.% Cu 5 µm aus Kapitel 5.1 durchgeführt, um das Potenzial dieser Aufbereitungsmethode zur Herstellung funktionalisierter, selektiv lasersinterfähiger Pulver, z. B. für die Applikation in 3D-Schaltungsträgern, anhand der erzielten Materialeigenschaften zu bewerten. Das Mahlen der Granulate zu Pulver erfolgt mittels einer gleichläufigen Stiftmühle des Typs Alpine C160 bei der Messer Group GmbH in Krefeld, Deutschland [288]. Die Ausgangsgröße des Granulats beträgt circa 3 x 2 x 2 mm³. Das Granulat wird vor der Vermahlung auf eine Temperatur von -129 °C für Vestamid X7166 und auf eine Temperatur von -135 °C für den Masterbatch gekühlt. Während der Versuche beträgt die Mahlraumtemperatur kontrollierte -50 °C. Die Ergebnisse der Mahlversuche sowie das jeweilige Ausgangsgranulat sind in Abbildung 26 aufgeführt.



Abbildung 26 Ergebnis der kryogenen Mahlversuche an Vestamid X7166 und Vestamid X7166 mit 10 Gew.% Cu 5 µm.

5.2.3 Pulveraufbereitung

Der in Kapitel 5.2.2 vermahlene Masterbatch aus Vestamid X7166 mit 10 Gew.% Cu CH UF 5 µm wird mit dem gemahlenden, ungefüllten Vestamid X7166 auf 2 und 5 Gew.% verdünnt. Die Pulver werden dabei in einem Taumelmischer mit 60 U/min homogen miteinander vermischt.

Tabelle 8 Untersuchte Pulvermischungen basierend auf Vestamid X7166.

Korngröße [µm]	5
Füllstoffgehalt [Gew.%]	2 / 5 / 10

5.3 Prüfkörperherstellung im SLS-Prozess

Die reinen Lasersinterpulver sowie die in Tabelle 6 und Tabelle 8 aufgeführten Pulvermischungen wurden durch die Fraunhofer-Einrichtung für Additive Produktionstechnologien IAPT in Hamburg, Deutschland, im selektiven Lasersinterprozess mit einem Kohlenstoffdioxidlaser (CO₂-Laser) verarbeitet [289]. Die Verarbeitung der Pulver zu Prüfkörpern fand auf einer Lasersinteranlage vom Typ EOSINT P390 SI-953 der EOS GmbH (Krailing, Deutschland) mit der Steuerungssoftware Version PSW 3.3 statt. Dabei werden für alle Prüfkörper die Schichtdicke mit 120 µm, der Scanlinienabstand mit 300 µm, welcher von Bauebene zu Bauebene jeweils um 90° alterniert, und die Bauraumtemperatur mit 175 °C eingestellt. Zur Abbildung verschiedener Energiedichten werden die Laserleistung (P_L) von 30 bis 40 W und die Scangeschwindigkeit (v_S) von 3200 bis 4000 mm/s entsprechend variiert. Die Pulverauftragsgeschwindigkeit beträgt stets 120 mm/s, sodass die effektive Bauzeit näherungsweise 3 Stunden beträgt. Die variierten Parameter für die Prüfkörperfüllungen und die Konturen sowie die daraus resultierenden Volumenenergiedichten (E_V) bzw. Streckenenergiedichten (E_S) lassen sich Tabelle 9 entnehmen.

Tabelle 9 Variierte Lasersinterparameter und die daraus resultierenden Volumenenergiedichten (E_v) und Streckenenergiedichten ($E_s = P_L/v_s$).

Füllung / Hatching			Kontur 1			Kontur 2		
P_L	v_s	E_v	P_{LK1}	v_{sK1}	E_{sK1}	P_{LK2}	v_{sK2}	E_{sK2}
[W]	[mm/s]	[J/mm ³]	[W]	[mm/s]	[J/mm]	[W]	[mm/s]	[J/mm]
30	4000	0,2083	8,6	800	0,0108	8,6	4000	0,0022
35	4000	0,2431	10	800	0,0125	10	4000	0,0025
40	4000	0,2778	11,4	800	0,0143	11,4	4000	0,0029
40	3555	0,3126	12,9	800	0,0161	12,9	4000	0,0032
40	3200	0,3472	14,3	800	0,0179	14,3	4000	0,0036

Die Positionen der Konturen 1 und 2 zum Prüfkörperrand sind schematisch in Abbildung 27 veranschaulicht. Der Laserfokus beträgt rund 500 μm . Der Prüfkörperrand wird somit durch Wärmeleitungseffekte (vgl. Kapitel 2.4) gebildet.

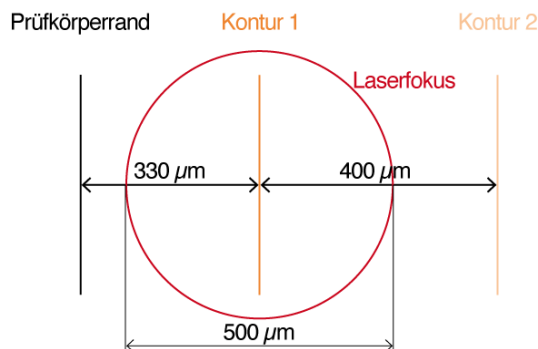


Abbildung 27 Schematische Darstellung der Positionen von Kontur 1 und 2 zum Prüfkörperrand.

Es werden Zugprüfkörper nach DIN EN ISO 527-1 [279], Biegeprüfkörper nach DIN EN ISO 178 [290], Kreisscheiben von 60 mm Durchmesser und 3 mm Dicke, Plättchenprüfkörper in 10 x 10 x 0,6 mm³, Plattenprüfkörper in 100 x 100 x 3 mm³ sowie CT-Prüfkörper nach ISO 15850 [291] gefertigt. Die Abkühlung der Prüfkörper erfolgt nach dem Bauprozess im Baubereich. Anschließend werden die Prüfkörper manuell aus dem Pulverbett befreit. In Abbildung 28 sind die im selektiven Lasersinterprozess verarbeiteten Pulver-Verbunde auf Basis von PA 2210 FR anhand des Beispiels des CT-Prüfkörpers dargestellt.

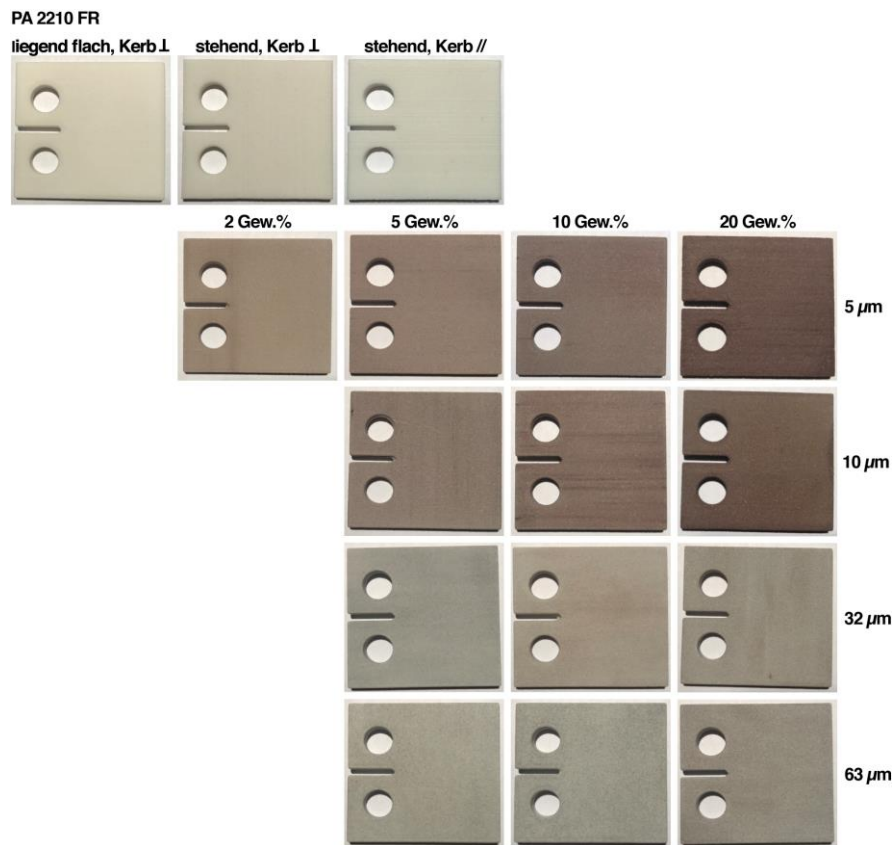


Abbildung 28 Übersicht der im selektiven Lasersinterprozess verarbeiteten Pulver-Verbunde auf Basis von PA 2210 FR anhand des Beispiels des CT-Prüfkörpers.

Die im selektiven Lasersinterprozess verarbeiteten Pulver-Verbunde auf Basis des kryogen gemahlene Vestamid X7166 sind anhand des Beispiels des CT-Prüfkörpers in Abbildung 29 dargestellt.



Abbildung 29 Übersicht der im selektiven Lasersinterprozess verarbeiteten Pulver-Verbunde auf Basis des kryogen gemahlene Vestamid X7166 anhand des Beispiels des CT-Prüfkörpers.

5.4 Prüfkörperherstellung im Spritzgießprozess

Es werden Plattenprüfkörper von 100 x 100 x 3 mm³ für die Versuche der Laseraktivierung aus dem Compound aus Vestamid X7166 mit 2 Gew.% Cu 5 µm hergestellt. Das Spritzgießen der Prüfkörper erfolgt mit einer Spritzgießmaschine Typ Arburg Allrounder 420 C 800-250 der Arburg GmbH und Co. KG in Loßburg, Deutschland. Der Schneckendurchmesser des Plastifizieraggregats beträgt 30 mm. Die Maschinenparameter sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10 Maschinenparameter beim Spritzgießen von Vestamid X7166.

Spritzdruck [bar]	900				
Einspritzgeschwindigkeit [ccm/s]	90				
Umschaltpunkt [ccm]	4				
Dosiervolumen [ccm]	34				
Dekompression [ccm]	4				
Staudruck [bar]	60				
Umfangsgeschwindigkeit [m/min]	15				
Nachdruckprofil	700 bar – 8 s – 450 bar – 2 s – 25 bar				
Restkühlzeit [s]	25				
Temperatur Heizzonen [°C]	1	2	3	4	5
	200	210	220	220	220
Werkzeugtemperatur [°C]	70				
Zuhaltekraft [kN]	650				

5.5 Physikalische Prüfmethode

5.5.1 Dichtemessung

Die Dichten der lasergesinterten Materialien werden pro Material an jeweils drei Prüfkörpern von 7 x 7 x 7 mm³ Länge volumetrisch mittels Digitalwaage Mettler Toledo AX 205 Delta Range der Mettler-Toledo Incorporated in Greifensee, Schweiz ermittelt. Die Bauteildichte (ρ_B) der Prüfkörper wird nach Gleichung (21) bestimmt.

$$\rho_B = \frac{M_L}{V_L} \text{ in [g/cm}^3\text{]} \quad (21)$$

Dabei sind M_L die Masse des Prüfkörpers an Luft in [g] sowie V_L das Volumen des Prüfkörpers an Luft in [mm³].

5.5.2 Partikelmessung

Die Eignung des kryogenen Mahlprozesses zur Herstellung selektiv lasersinterfähiger Pulver erfolgt unter anderem anhand der Bewertung der erzielten Partikelgrößenverteilung des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 im Vergleich zum Benchmark PA 2210 FR. Die Ermittlung der Partikelgrößenverteilung erfolgt sowohl durch Siebanalyse als auch mittels Laserbeugungsspektrometer Sympatec Helos / BF der Sympatec GmbH in Clausthal-Zellerfeld, Deutschland. Letzteres basiert auf den Wechselwirkungen zwischen Partikel und Laserstrahlung. Die dabei entstehenden Beugungserscheinungen sind abhängig von der Partikelgröße. Die Auswertung erfolgt mit der herstellereigenen Software WINDOX 5. Die Ergebnisse werden als Summenverteilung ($Q_r(d)$) und Dichteverteilung ($q_r(d)$) in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers (d) dargestellt. Bei der Auswertung wird sich auf die Volumen- (Index $r = 3$) bzw. die Massenverteilung (Index $r = 3^*$) bezogen.

5.5.3 Rauheitsmessung

Die Ermittlung der maximalen Rauheitsprofiltiefe (R_z) und des arithmetischen Mittenrauwerkes (R_a) erfolgt nach DIN EN ISO 4287:2010-07 [292] mittels konfokalem 3D-Laserscanningmikroskop der Modellreihe Keyence VK-8710 der Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland durch die Fraunhofer-Einrichtung für Additive Produktionstechnologien IAPT in Hamburg, Deutschland [289]. Für die Messungen werden folgende Einstellungen gewählt: kein Filter (Intensität 100 %); Modus: Oberflächenprofil; Bereich: Ebene; Qualität: Hohe Geschwindigkeit. Die Auswertung erfolgt als Flächenmessung über einen Bereich von $500 \times 706,6 \mu\text{m}^2$. Getestet werden 5 Prüfkörper pro Material. Die Messungen erfolgen pro Prüfkörperseite an 5 verschiedenen Stellen. Prüfkörperoberseiten und Prüfkörperunterseiten werden getrennt analysiert.

5.5.4 Feuchtigkeits- / Wassergehalt

Die Ermittlung der Feuchtigkeitsgehalte der lasergesinterten Materialien erfolgt an Prüfkörpern von $7 \times 7 \times 7 \text{ mm}^3$ Länge gemäß DIN EN ISO 62 [293]. Die Analyse erfolgt an jeweils

drei Prüfkörpern pro Material. Die Prüfkörper werden für 72 h bei 80 °C unter Vakuum in einem Vakuumschrank der Memmert GmbH und Co. KG getrocknet und anschließend das Gewicht mittels Digitalwaage Mettler Toledo AX 205 Delta Range bestimmt. Der Feuchtigkeitsgehalt wird nach Gleichung (22) berechnet.

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \cdot 100 \text{ in [\%]} \quad (22)$$

Dabei sind M_t die Feuchtigkeitsaufnahme zum Zeitpunkt „t“, W_t das Prüfkörpergewicht zum Zeitpunkt „t“ und W_0 das Gewicht des Prüfkörpers vor der Auslagerung in Wasser.

5.5.5 Impedanzmessung

Die Dielektrizitätszahl und der dielektrische Verlustfaktor der lasergesinterten Materialien werden an flach liegend gebauten Prüfkörpern von $10 \times 10 \times 0,6 \text{ mm}^3$ gemäß der IPC Norm 650, Methode 2.5.5.9 [294] bestimmt. Die Messungen werden mit Hilfe des Impedanzmessgerätes Agilent E4991A RF der Keysight Technologies, Inc. in Santa Rosa, Kalifornien, USA, in einem Frequenzbereich von 0,01 GHz bis 1 GHz durchgeführt. Die untersuchten Prüfkörper weisen einen Feuchtigkeitsgehalt von rund $0,2 \pm 0,02 \text{ \%}$ auf. Dies entspricht dem Standardzustand der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien. Die Prüfkörper werden in Dickenrichtung hinsichtlich ihrer dielektrischen Eigenschaften charakterisiert.

5.6 Thermoanalytische Prüfmethoden

5.6.1 Differential-Scanning Kalorimetrie

5.6.1.1 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten der lasergesinterten Materialien erfolgt nach ASTM E1269-11 [295] in einer DSC-Messeinrichtung Mettler Toledo DSC 1 (Mettler-Toledo Incorporated, Greifensee, Schweiz). Es werden jeweils drei Proben pro Material in einem Temperaturbereich von 10 °C bis 200 °C unter Stickstoffatmosphäre gemessen und bei 20 °C bis 160 °C ausgewertet.

5.6.1.2 Bestimmung des SLS-Prozessfensters

Zur Untersuchung des Aufschmelz- und Kristallisationsverhaltens des Benchmarks PA 2210 FR und des kryogen gemahlten Vestamid X7166 wird der selektive Lasersinterprozess in einer dynamischen Differenz-Thermoanalyse-Messeinrichtung (DSC) vom Typ DSC 1 von Mettler Toledo in Greifensee, Schweiz simuliert. Gemäß ISO 11357-1:2016-09 [296], ISO 11357-2:2013-05 [297] und ISO 11357-3:2018-03 [298] ist für Thermoplaste eine Heiz- bzw. Kühlrate von 10 bzw. 20 °C/min vorgesehen. Damit lässt sich jedoch der reale selektive Lasersinterprozess nicht entsprechend abbilden, da es sich um einen sehr langsam verlaufenden Bauteilgenerierungsprozess handelt. Im selektiven Lasersinterprozess wird die aufgeschmolzene Bauteilschicht über einen längeren Zeitraum auf einer hohen Temperatur nahe der Kristallitschmelztemperatur gehalten und weitere temperierte Schichten aufgetragen. Zur Darstellung des selektiven Lasersinterprozesses im Rahmen der dynamischen Differenz-Thermoanalyse wurden bereits Prozessmodelle aufgestellt [75, 85, 92].

Die Einwaage beträgt jeweils 10 mg. Die Materialien werden zunächst in der DSC-Messeinrichtung vorgetrocknet, um Messstreuungen aufgrund des Feuchtigkeitsgehaltes auszuschließen [85]. Dazu werden die Proben mit 10 °C/min von Raumtemperatur auf 120 °C erwärmt, die Temperatur für 15 min gehalten und dann mit -10 °C/min wieder auf Raumtemperatur abgekühlt [85]. Anschließend werden die Proben mit 10 °C/min auf die Bauraumtemperatur ($T_B = 175$ °C) des selektiven Lasersinterprozesses erwärmt und für 2 min gehalten. Danach erfolgt eine schlagartige Aufheizung der Proben mit 40 °C/min auf $T_B + 50$ °C, in diesem Fall somit auf 225 °C, gefolgt von einer ebenfalls schlagartigen Abkühlung mit -40 °C/min zurück auf T_B und dann eine weitere Abkühlung mit -3,2 °C/min auf Raumtemperatur [92]. Der Temperaturverlauf über die Zeit ist in Abbildung 30 exemplarisch dargestellt.

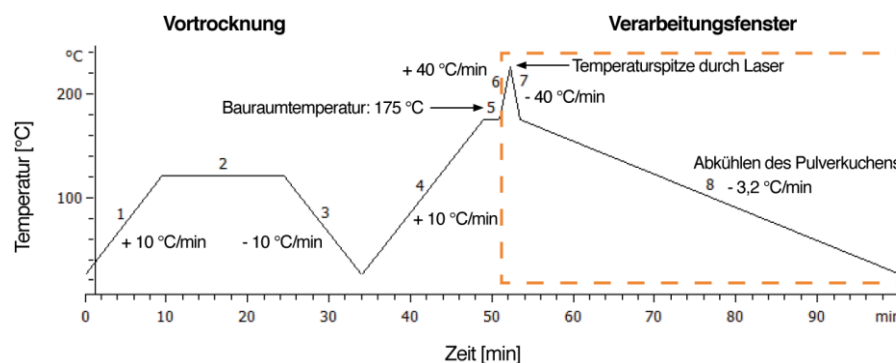


Abbildung 30 Zeit-Temperatur-Profil zur Simulation des SLS-Prozesses nach [85].

5.6.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Charakterisierung des thermischen Abbauverhaltens von Kunststoffen erfolgt mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA). Dabei wird die Massenänderung einer Probe über einen definierten, zeitlichen Temperaturverlauf unter Einwirkung eines Spülgases ermittelt. Als Spülgase werden Luft, Sauerstoff oder inerte Gase wie Stickstoff, Helium oder Argon verwendet [299]. Die Probeneinwaage beträgt i. d. R. zwischen 10 und 100 mg.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das thermische Abbauverhalten von PA 2210 FR und Vestamid X7166 in einer TGA / SDTA 851e der Mettler-Toledo Incorporated aus Greifensee in der Schweiz untersucht. Die Proben werden in Stickstoffatmosphäre (N_2 -Flow: 50 ml/min) mit einer Heizrate von 10 K/min von Raumtemperatur auf 1000 °C erwärmt. Die Probeneinwaage beträgt 15 ± 2 mg.

5.6.3 Wärmeleitfähigkeitsmessung nach der Hot Disk Methode

Die integralen Wärmeleitfähigkeiten der lasergesinterten Materialien werden an jeweils drei Kreisscheiben mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Dicke von 3 mm nach der stationären Hot Disk Methode in Anlehnung an DIN 52 612 [300] ermittelt. Dazu wird ein Hot-Disk Gerät LaserComp Fox 50 des Tochterunternehmens TA Instruments der Waters Corporation in Milford, Massachusetts, USA verwendet. Die Auswertung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt bei den Temperaturmittelwerten zwischen oberer und unterer Heizplatte von 20, 40, 60 und 80 °C. Die Prüfkörpergeometrie und die Richtung des Schichtaufbaus lassen sich aus Abbildung 31 entnehmen. Die Prüfkörper werden in Aufbaurichtung (z-Richtung) vermessen.

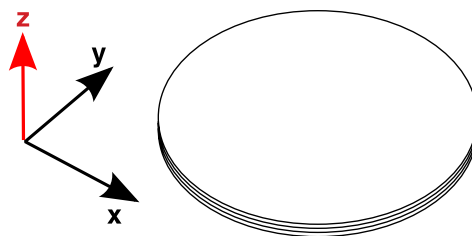


Abbildung 31 Untersuchte Prüfkörperorientierung der Wärmeleitfähigkeitsprüfkörper. Der Aufbau erfolgte in z-Richtung [289].

5.6.4 Thermisch-mechanische Analyse (TMA)

Bei Standardleiterplatten aus FR4 wird ein thermischer Ausdehnungskoeffizient < 20 ppm/K in der Substratebene angestrebt, um thermisch induzierte Spannungen zwischen dem Substratmaterial und der aufgetragenen Kupferfolie, wie sie z. B. während Lötprozessen auftreten können, zu reduzieren bzw. zu vermeiden [6]. Diese könnten nämlich zum Versagen des Schaltungsträgers führen [6]. Im Fall von 3D-MIDs ist jedoch die Kupferleiterbahn nicht als Haftverbund mit dem Substrat verpresst oder verklebt, sondern scheidet sich ausgehend von freigelegten Metallisierungskeimen auf der Oberfläche ab und ist somit fest mit dem Kunststoffsubstrat verankert. Um das selektive Lasersintern und die SLS-Pulver für die Herstellung dreidimensionaler Schaltungsträger einsetzen zu können, ist es daher notwendig Kenntnisse bzgl. der linearen thermischen Ausdehnung dieser Materialien zu schaffen.

Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (α) der lasergesinterten Materialien werden pro Material an jeweils drei Prüfkörpern mit der Abmessung $7 \times 7 \times 7 \text{ mm}^3$ gemäß der IPC Norm 650, Methode 2.4.24C [301] ermittelt. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten werden in alle drei Raumrichtungen, das heißt in Baurichtung, in Pulverauftragsrichtung und quer dazu bestimmt. Für die Messungen wird das thermisch-mechanische Analysegerät (TMA)-Q400 EM des Tochterunternehmens TA Instruments der Waters Corporation in Milford, Massachusetts, USA verwendet. Nach Aufbringung einer Vorkraft von $0,05 \text{ N}$ werden die Prüfkörper mit einer Heizrate von 3 °C/min von Raumtemperatur bis auf 160 °C aufgeheizt und die Dimensionsänderung der Probe über die Temperatur aufgezeichnet. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (α) in $[\mu\text{m}/\mu\text{mK}]$ wird gemäß Gleichung (23) bestimmt.

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{\Delta T} \quad (23)$$

Darin sind L_0 die Ausgangslänge des Prüfkörpers in $[\text{mm}]$, ΔL die Längenänderung in $[\text{mm}]$ und ΔT die Temperaturänderung in $[\text{°C}]$.

5.7 Mechanische Eigenschaften

5.7.1 Statische Zugprüfung

Die aus dem selektiven Lasersinterprozess in Abhängigkeit der Bauteilorientierung resultierende Schichtanbindung und Morphologie wird an selektiv lasergesinterten Zugprüfkörpern nach DIN EN ISO 527-1 [279] an einer Zwick 1455 Universalprüfmaschine (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland), ausgerüstet mit einer 20 kN-Kraftmessdose, anhand statischer Zugversuche untersucht. Die Zugprüfkörper werden mit einer Kraft von 2 N vorbelastet und mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min getestet. Die Längenänderung wird mittels Kontakt-Extensometer aufgezeichnet. Die Prüfung wird unter Normklima (23 °C; 50 % relative Feuchte) durchgeführt. Es werden jeweils fünf Prüfkörper pro Material getestet. Die Zugprüfkörper werden in verschiedenen Aufbaurichtungen gefertigt. Die Aufbaurichtung ist dabei definiert als die Orientierung der Hauptachse, d. h. die Achse größter Dimensionslänge, des Bauteils relativ zur Oberfläche des Pulverbettes. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Aufbaurichtungen dabei unterschieden in: stehend, liegend hochkant und liegend flach. Diese Prüfkörperorientierungen sind in Abbildung 32 dargestellt.

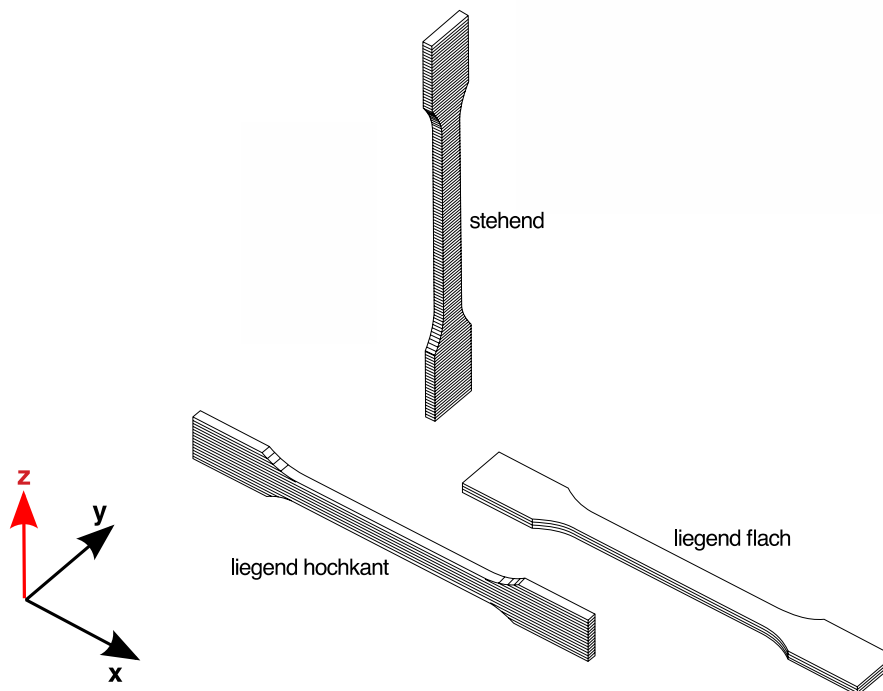


Abbildung 32 Untersuchte Prüfkörperorientierungen der Zugprüfkörper. Der Aufbau erfolgte in z-Richtung [289].

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven werden nach dem Elastizitätsmodul (E_{mod}), der Zugfestigkeit (σ_{max}) und der Dehnung (ϵ_{max}) bei Erreichen der Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Volumenenergiedichte ausgewertet. Dies erlaubt Aussagen darüber zu treffen, ob das Materialverhalten isotrop oder anisotrop ist und in welchem Zusammenhang dieser Aspekt zur eingebrachten Volumenenergiedichte steht.

5.7.2 Vier-Punkt-Biegeprüfung

Die Biegefestigkeit der selektiv lasergesinterten Materialien wird in Anlehnung an DIN EN 843-1 [302] im Vier-Punkt-Biegeversuch an einer Zwick 1455 Universalprüfmaschine (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland), ausgerüstet mit einer 20 kN-Kraftmessdose, bestimmt. Pro Material werden jeweils 5 Biegeprüfkörper von $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ mit einer Kraft von 10 N vorbelastet und mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min getestet. Die Geometrie der Biegeprüfkörper und die Richtung ihres Schichtaufbaus sind in Abbildung 33 dargestellt. Die Kraftaufbringung erfolgt in Aufbaurichtung (z-Richtung).

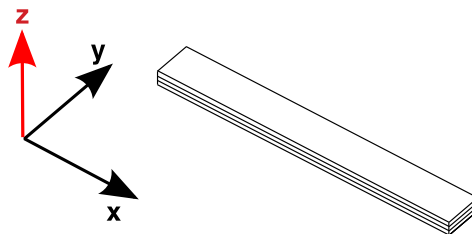


Abbildung 33 Untersuchte Prüfkörperorientierung der Biegeprüfkörper. Der Aufbau erfolgte in z-Richtung [289].

5.7.3 Ermüdungsrisssausbreitung

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Ermüdungsrisssausbreitungsverhalten unter sinusförmiger Zug-Zug-Belastung gemäß ISO 15850 [291] untersucht. Dazu wird eine servohydraulische Prüfmaschine (IPLH10I, Instron GmbH, Darmstadt, Deutschland) verwendet. Die Kraftmessung erfolgt mittels 500 N Kraftmessdose (HBM-S2-500N, Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, Darmstadt, Deutschland). Die Amplitude der Rissöffnung (crack tip opening displacement CTOD) wird durch einen Clip-On-Wegaufnehmer (632.13F-20, MTS Sensor Technologie GmbH & Co. KG, Lüdenscheid, Deutschland), welcher an der Stirnseite der CT-Prüfkörper nahe der Einkerbung mittels Gummibänder befestigt wird, erfasst. Die dynamische

Belastung wird über einen Controller (Mehrkanaelektronik, Labtronic® 8800, Instron GmbH, Darmstadt, Deutschland) geregelt. Zur Versuchsdurchführung wird die (da/dN)-Prüfsoftware CT 1.2 (BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland) verwendet. Die Messungen werden bei Normklima (23 °C; 50 % relative Feuchte), einer Prüffrequenz von $f = 5$ Hz und einem Spannungsverhältnis von $R = 0,1$ an CT-Prüfkörpern durchgeführt. Die CT-Prüfkörper werden in Anlehnung an die Geometrie aus ISO 15850 [291] im selektiven Lasersinterverfahren mit verschiedenen Prüfkörperorientierungen im Bauraum generiert. Dabei sind die folgenden Prüfkörperorientierungen zu berücksichtigen: liegend gebaut, stehend gebaut mit Kerb parallel zur Schichtlage und stehend gebaut mit Kerb senkrecht zur Schichtlage (siehe Abbildung 34).

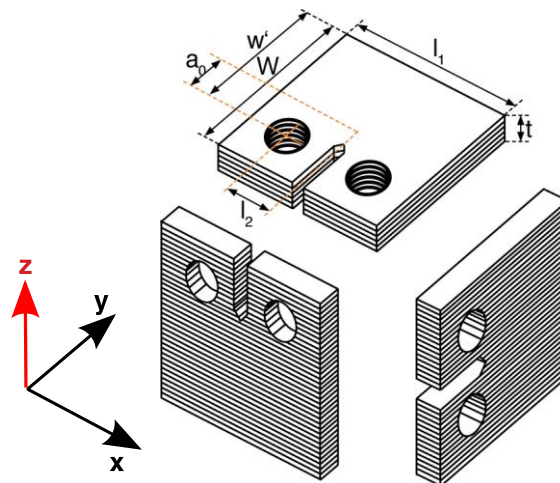


Abbildung 34 Untersuchte Prüfkörperorientierungen der CT-Prüfkörper. Der Aufbau erfolgte in z-Richtung [289].

Die effektive Prüfkörperbreite (w') beträgt 33 mm und die Prüfkörperdicke (t) beträgt 4 mm. Vor Versuchsbeginn wird mittels Rasierklinge ein scharfer Anriss von 0,5 mm in den Kerbgrund eingebracht. Dies entspricht einer Anfangsrislänge (a_0) von ca. 3 – 5 mm.

Die Ermüdungsrisausbreitungsgeschwindigkeit wird mit variablem ΔK und einem konstanten Spannungsverhältnis (R) bestimmt. Dabei wird der ΔK -Gradient als Funktion der Rislänge (a) konstant gehalten. Dazu wird zunächst im linear-elastischen Bereich ein ΔK_0 angefahren, bei dem noch kein Rissfortschritt stattfindet. Bei ΔK_0 wird der dynamische Elastizitätsmodul (E_{dyn}) aus den Hysteresedaten der dynamischen Belastung unter Berücksichtigung der Anfangsrislänge und der Prüfkörperabmessungen bestimmt [303]. Im Rahmen dieser Arbeit

betrug $\Delta K_0 = 1,0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Von ΔK_0 aus wird die Spannungsintensität softwaregesteuert schrittweise um einen geringen, konstanten Betrag erhöht, bis eine niedrige, stabile Rissausbreitungsgeschwindigkeit erreicht wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ΔK alle 1000 Schwingspiele um $0,01 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ erhöht, bis die Rissausbreitungsgeschwindigkeit einen Wert von $10^{-4} \text{ mm/Schwingspiel}$ erreichte. ΔK wurde bei diesem Wert konstant gehalten, bis der Riss um 0,5 mm weiterwuchs. Dadurch wurde eine natürlich scharfe Risspitze generiert.

Anschließend wird der Schwellwert zur Initiierung der Ermüdungsrissausbreitung (ΔK_{th}) bestimmt. Dazu wird ΔK kontinuierlich mit einem konstanten ΔK -Gradienten in Abhängigkeit von der Risslänge bis zum Erreichen eines ausreichend kleinen Wertes der Rissausbreitungsgeschwindigkeit reduziert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für den ΔK -Gradienten $0,3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}/\text{mm}$ gewählt und damit ΔK bis zu einer Rissausbreitungsgeschwindigkeit von $10^{-7} \text{ mm/Schwingspiel}$ reduziert. Unterhalb von ΔK_{th} findet keine Rissausbreitung mehr statt.

Im Anschluss erfolgt die Messung der Rissausbreitungskurve bei ansteigendem ΔK . Dazu wird ΔK mit konstanten ΔK -Gradienten erhöht. Dies erfolgte in dieser Arbeit mit einem Wert von $0,3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}/\text{mm}$ bis zum Erreichen eines maximalen (a/w') -Verhältnisses von 0,9.

Die verwendete (da/dN)-Prüfsoftware regelt die Ermüdungsrissausbreitungsversuche nach einer vorgegebenen Schwingbreite (ΔK) des Spannungsintensitätsfaktors (K). Dazu berechnet die (da/dN)-Prüfsoftware aus einer ΔK -Vorgabe einen Kraft-Sollwert (F-Sollwert) und übermittelt diesen an den Controller. Durch elektrische Ansteuerung des Servoventils regelt der Controller den Kraftsollwert über eine Veränderung der Kolbenposition (y). Die (da/dN)-Prüfsoftware erhält somit als Antwortsignal den Kraft-Istwert (F-Istwert) aus der Kraftmessdose [303].

Als weiteres Signal erfasst der Controller das CTOD-Signal (CTOD-Istwert) aus dem Clip-On-Wegaufnehmer und gibt dieses über interne Messverstärker verstärkt an die (da/dN)-Prüfsoftware weiter. Diese berechnet anschließend gemäß der Compliance-Methode [291, 304] aus dem Kraft-Signal und dem CTOD-Signal die Risslänge (a) [303].

Die (da/dN)-Prüfsoftware berechnet dann aus der Risslänge und dem F-Istwert den ΔK -Istwert. Danach erfolgt der Abgleich des ΔK -Istwertes mit dem ΔK -Sollwert sowie die Ausgabe eines neuen F-Sollwertes, der gegebenenfalls durch den Regelalgorithmus angepasst

wird. Zudem berechnet die (da/dN)-Prüfsoftware die Rissausbreitungsgeschwindigkeit (da/dN) [303].

Um die Genauigkeit der (da/dN)-Messung zu erhöhen, wird ein Mittelwert aus einer definierbaren Anzahl von Schwingspielen (N) gebildet. Dies ist besonders zur zuverlässigen Ermittlung der sehr geringen Rissausbreitungsgeschwindigkeit im Schwellwertbereich notwendig, weil die Signalgüte durch die Auflösung des Clip-On-Wegaufnehmers begrenzt wird. Die Ermittlung der Ermüdungsrissausbreitungsgeschwindigkeit erfolgt i. d. R. im Schwellwertbereich durch Mittelung von 800 Schwingspielen. Die (da/dN)-Prüfsoftware setzt die Anzahl der Schwingspiele mit steigender Spannungsintensität bzw. Rissausbreitungsgeschwindigkeit herab [303].

Der eingesetzte Controller erfasst das Kraft- und das CTOD-Signal mit einer Frequenz von 5 kHz, sodass auch bei hohen Rissausbreitungsgeschwindigkeiten eine gute Signalgüte sowie eine schnelle und präzise Regelung gewährleistet werden. Die Regelcharakteristik des Controllers wird durch in der (da/dN)-Prüfsoftware wählbare Regelparameter eingestellt. Die Regelparameter und der Regelalgorithmus sind schematisch in Abbildung 35 dargestellt [303].

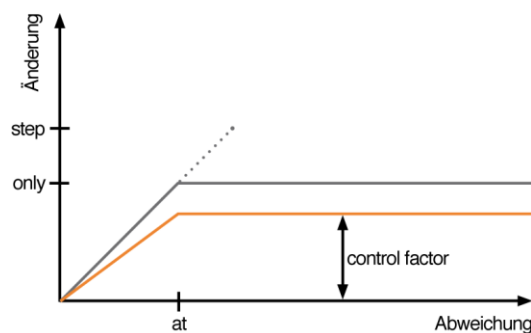


Abbildung 35 Schematische Darstellung der Regelparameter und des Regelalgorithmus nach [303].

Durch den Parameter „only“ wird die maximale Änderung des Regelsignals in einem Zyklus begrenzt. Bei Abweichungen der Regelgröße (Kraft), die unterhalb des Parameters „at“ liegen, wird die Änderung der Regelgröße nach einem linearen Zusammenhang reduziert. Dabei gibt der Parameter „step“ die maximale Extrapolationsschrittweite sowie die Steigung der linearen Regressionsgerade vor. Überschwingungen werden durch Nachregelung des Regelsignals über mehrere Zyklen vermieden. Die (da/dN)-Prüfsoftware dämpft dazu die maximale Änderung eines Regelschrittes unter Berücksichtigung des „control factors“ ab [303].

Die Regelung der Versuche durch die (da/dN)-Prüfsoftware nach ΔK setzt voraus, dass zu jedem Zeitpunkt des Versuches die genaue Kenntnis über die anliegende Kraft und die Risslänge besteht. Die Berechnung der Risslänge erfolgt gemäß der Compliance-Methode [291, 304]. Dabei wird zunächst die Nachgiebigkeit (Compliance) des CT-Prüfkörpers gemäß Gleichung (23) bestimmt.

$$C = \frac{CTOD_{max} - CTOD_{min}}{F_{max} - F_{min}} \quad (23)$$

Darin sind CTOD die maximale beziehungsweise minimale Rissöffnung aus dem CTOD-Messsignal und F die maximale beziehungsweise minimale anliegende Kraft.

Unter Berücksichtigung der Prüfkörperdicke (t), dem dynamischen Elastizitätsmoduls (E_{dyn}) und der Nachgiebigkeit (C) wird nach Gleichung (24) die Hilfsgröße (U) berechnet [263].

$$U = \frac{1}{\sqrt{C \cdot E_{dyn} \cdot t} + 1} \quad (24)$$

Mit Hilfe dieser Hilfsgröße kann die Risslänge (a) bzw. das Risslängenverhältnis (a/w') (effektive Prüfkörperbreite (w')) durch Reihenentwicklung [304] nach Gleichung (25) zu jedem Versuchszeitpunkt berechnet werden [304] [263].

$$\frac{a}{w'} = X_0 + X_1 \cdot U + X_2 \cdot U^2 + X_3 \cdot U^3 + X_4 \cdot U^4 + X_5 \cdot U^5 \quad (25)$$

Darin sind die Regressionskoeffizienten (X_i) der Veröffentlichung von Saxena und Hudak [304] zu entnehmen.

Bei Registrierung einer Zunahme in der Rissöffnung ergibt sich die Rissausbreitungsgeschwindigkeit (da/dN) aus dem Verhältnis aus Rissfortschritt (da) über die Schwingungszahl (dN) gemäß Gleichung (26) [272].

$$\frac{da}{dN} = \frac{a_{n+1} - a_n}{N_{n+1} - N_n} \quad (26)$$

5.7.4 Haftfestigkeitsprüfung

Die Haftfestigkeit der direktstrukturierten Leiterbahnen auf dem 3D-Demonstrator-Schaltungsträger aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Cu CH UF 5 μm Kupferpulver wird anhand von metallisierten Plattenprüfkörpern aus dem gleichen Materialverbund getestet. Die Platten werden wie auch der 3D-Demonstrator zunächst laserdirektstrukturiert und anschließend chemisch verkipfert sowie galvanisch nachverstärkt. Die Prüfung der Haftfestigkeit erfolgt nach DIN EN 60249-1 [305] an einer Zwick 1455 Universalprüfmaschine (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland), die mit einer 500 N-Kraftmessdose ausgerüstet ist. Der Anfang der Kupferleiterbahnen wird per Hand gelöst und eingespannt. Die Einspannung ist über einen beweglichen Stab mit dem Kraftaufnehmer der Universalprüfmaschine verbunden. Während der Versuchsdurchführung verändert der Stab seinen Winkel zur Prüfkörperoberfläche, wobei eine Winkeländerung von $< 5^\circ$ zulässig ist. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt 50 mm/min. Die Aufzeichnung des Abschälweges erfolgt über die Traverse. Die Prüfungen werden unter Normklima (23 $^\circ\text{C}$; 50 % relative Feuchte) durchgeführt. Es werden mindestens drei Kupferleiterbahnen senkrecht zum Plattenprüfkörper abgezogen und die Kraft über den Abschälweg ausgewertet. Der Abschälweg muss dabei mindestens 25 mm betragen. Der Versuchsaufbau lässt sich aus Abbildung 36 entnehmen. Nach DIN IEC 60326-3:1985-03 [306] liegt die Ausgangshaftfestigkeit von Leiterbahnen mit einer Dicke von 35 μm für Standard-Leiterplatten zwischen 0,6 und 1,1 N/mm.

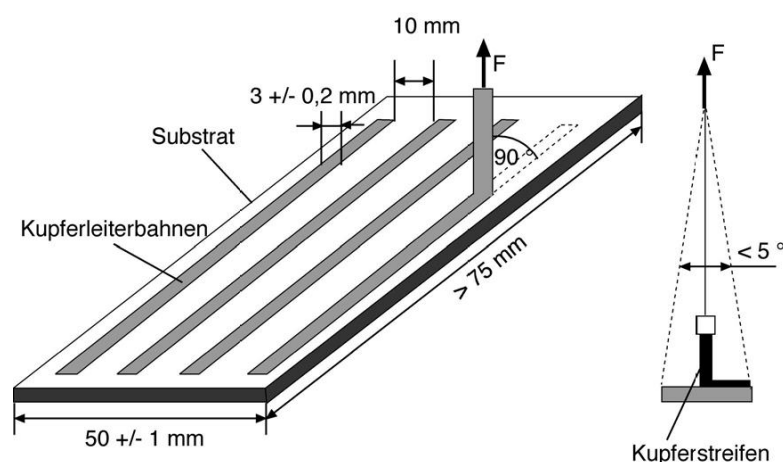


Abbildung 36 Schematische Darstellung der Haftfestigkeitsprüfung (Bildquelle: [11]).

5.8 Aktivierungsversuche

Die Eignungsprüfung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polyamid-Kupfer-Verbunde hinsichtlich ihrer Laserdirektstrukturierungseigenschaften erfolgt an Plattenprüfkörpern von $100 \times 100 \times 3 \text{ mm}^3$. Diese werden durch die Fraunhofer-Einrichtung für Additive Produktionstechnologien IAPT in Hamburg, Deutschland [289] mit Parameternmustern laserdirektstrukturiert. Dabei werden Parameter wie die Scangeschwindigkeit (v_s) [mm/s], der Scanlinienabstand (h_s) [μm] und die Pulsfrequenz (f) [Hz] variiert. Die Aktivierung der selektiv lasergesinterten Bauteiloberflächen erfolgt mittels Markiersystem vom Typ TruMark Station 1000, ausgestattet mit einem Festkörperlaser vom Typ TruMark 3010, jeweils von der Trumpf GmbH + Co. KG, Ditzingen, Deutschland. Die technischen Daten des verwendeten Lasersystems sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11 Leistungsspektrum des verwendeten TruMark 3010 Lasersystems [307].

Lasermedium	Nd:YAG
Wellenlänge [nm]	1064
Pumpart	diodengepumpt
Kleinster Fokusbereich [mm]	45 (bei Arbeitsabstand 100 mm)
Leistung [%]	1 – 100
Pulsfrequenz [kHz]	1 – 100
Geschwindigkeit [mm/s]	1 – 5000
Spurabstand [mm]	0 – 100
Pulsweite [μs]	3 – 50

Der Laser wird im Pulsbetrieb mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet. Die Laserleistung beträgt 95 %. In Abhängigkeit von den variierten Parametern variiert dann auch die in die Prüfkörperoberfläche eingebrachte Laserleistung. Die gewählte Pulsweite beträgt 4 μs .

5.9 Metallisierungsversuche

Zur Identifizierung geeigneter Parameter zur selektiven Laserdirektstrukturierung, werden die in Kapitel 5.8 selektiv laseraktivierten Plattenprüfkörper chemisch und galvanisch metallisiert. Dies erfolgte durch die Lüberg-Elektronik GmbH & Co. Rothfischer KG in Weiden, Deutschland [308]. Die Plattenprüfkörper werden für 5 Minuten bei 50 °C in einem Ultra-

schallreiniger (Fa. Atotech) gereinigt. Im Anschluss werden die Prüfkörper 3-mal für 1 Minute in VE-Wasser gespült und anschließend bei Raumtemperatur für 10 bis 20 Sekunden in 3-prozentiger H_2SO_4 -Lösung dekapiert. Nach erneutem Spülen in VE-Wasser für 1 Minute, werden die Prüfkörper stromlos mittels EDTA-freier Kupfermetallisierung für eine Expositionszeit von 60 bis 90 Minuten bei 43 – 45 °C chemisch mit einer Kupferschicht von ca. 2 μm metallisiert. Nach der chemischen Verkupferung werden die Prüfkörper erneut in VE-Wasser gespült und anschließend getrocknet. Die Prüfkörper zur Haftfestigkeitsprüfung werden nach der chemischen Verkupferung zusätzlich galvanisch mit Kupfer nachverstärkt. Dabei werden Kupferschichten von ca. 50 – 100 μm (inhomogen bedingt durch die hohe Oberflächenrauigkeit) erzeugt. Dafür werden sie zunächst für 30 Sekunden in 3-prozentiger H_2SO_4 -Lösung bei Raumtemperatur dekapiert. Die galvanische Metallabscheidung von Kupfer erfolgt in wässriger Lösung aus Kupfersulfat, Schwefelsäure und Natriumchlorid mittels Stromrampe (0,9 A/dm^2 , 1,2 A/dm^2 bis 1,5 A/dm^2) für eine Expositionszeit von ca. 4 Stunden. Dabei wird eine Schichtdicke von ca. 50 μm erzielt. Durch die Anwendung einer Stromrampe wird verhindert, dass die inhomogene Kupferschicht verbrennt. Abschließend werden die Prüfkörper für 1 Minuten bei Raumtemperatur in VE-Wasser gespült und dann getrocknet. Die Hauptprozessstufen der stromlosen und der elektrochemischen Metallabscheidung sind in Abbildung 37 dargestellt.

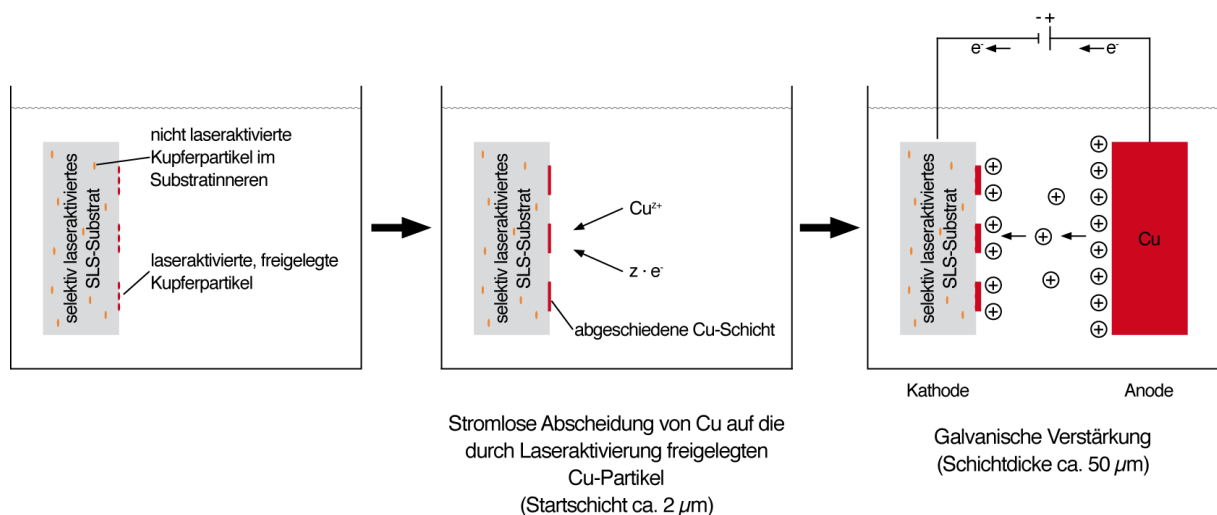


Abbildung 37 Hauptprozessstufen der stromlosen und der sich anschließenden elektrochemischen Metallabscheidung in Anlehnung an [309].

5.10 Mikroskopische Untersuchungen

5.10.1 Lichtmikroskopie (LM)

Zur unterstützenden Analyse und Visualisierung der laseraktivierten und metallisierten Flächen, sowie der aus dem selektiven Lasersinterprozess resultierenden Morphologie der Zugprüfkörper, wird das Lichtmikroskop Leica DM 6000 der Leica Camera AG in Wetzlar, Deutschland verwendet. Zur besseren Darstellung der Morphologie und der Schichtanbindung werden von den Zugprüfkörpern 12 µm dicke Dünnschnitte hergestellt und an diesen durchlichtmikroskopische Aufnahmen durchgeführt. Die Erstellung der Dünnschnitte erfolgt an einem motorischen Hochleistungsmikrotom Typ Leica RM2255 der Leica Biosystems Nussloch GmbH (Nussloch, Deutschland).

5.10.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops werden vorwiegend die Bruchflächen aus den statischen Zugprüfungen analysiert, um Versagensmechanismen zu erkennen. Zur Untersuchung wird das Rasterelektronenmikroskop Jeol JSM-6510 der JEOL Ltd. in Akishima, Japan im Sekundärelektronen- sowie im Rückstreuелеktronenmodus verwendet. Die Beschleunigungsspannung beträgt 10 kV.

Zur Analyse der Partikelgeometrie und Verteilung des Kupferpulvers in der Pulvermischung, kommt das Rasterelektronenmikroskop LEO GEMINI 1530 der Carl Zeiss AG in Oberkochen, Deutschland im Sekundärelektronenmodus zum Einsatz. Die Beschleunigungsspannung beträgt 3 kV.

Des Weiteren wird das Rasterelektronenmikroskop eingesetzt, um die Oberflächentopographien der Plattenprüfkörper, auf denen die Kupferstreifen bei der Haftfestigkeitsprüfung abgezogen werden, darzustellen. Für diese Untersuchung wird das Rasterelektronenmikroskop ZEISS EVO AM15, der Carl Zeiss AG in Oberkochen, Deutschland im Sekundärelektronenmodus verwendet. Die Prüfkörper werden für diese Analyse zuvor nicht mit Gold beschichtet. Die Beschleunigungsspannung beträgt 5 kV.

Zur Analyse der Aktivierungsmechanismen durch den Festkörperlaser wird das ZEISS ULTRA PLUS FE-Rasterelektronenmikroskop der Carl Zeiss AG in Oberkochen, Deutsch-

land verwendet. Dieses ermöglicht eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX: energy dispersive X-ray spectroscopy) der Prüfkörper mittels UltraDry-EDX-Detektor zur genauen Lokalisierung und Visualisierung der Kupferpulverpartikel im laseraktivierten Bereich. Die Beschleunigungsspannung beträgt 20 kV.

5.10.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Untersuchung der Aktivierungsmechanismen, welche die lokale Metallisierung der Prüfkörper ermöglichen, werden transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des laseraktivierten Bereiches erstellt. Die Präparation der Dünnschnitte erfolgt mit Hilfe eines Ultramikrotoms Model EM UC7 der Leica Mikrosysteme AG, Heerbrugg, Schweiz. Die Prüfkörper werden bei Raumtemperatur mit einem Diamantmesser der Diatome AG, Nidau, Schweiz, unter einem Schnittwinkel von 35° mit einer Schnittgeschwindigkeit von 1 mm/s geschnitten. Die 50 nm dicken Schnitte werden anschließend auf Kupfergitter mit Kohlefilm transferiert. Die Aufnahmen werden mit einem Transmissionselektronenmikroskop Typ Zeiss EM 922 Omega der Carl Zeiss Microscopy GmbH, Göttingen, Deutschland, erstellt. Die Beschleunigungsspannung beträgt 200 kV.

5.10.4 Mikro-Computertomographie

Zur unterstützenden Analyse und Visualisierung der Poren und Kupferpartikel im selektiv lasergesinterten Bauteil kommt der Mikro-Computertomograph Skyscan 1072-100kV s/n 85 der Firma Bruker microCT (Billerica, Massachusetts, USA) zum Einsatz. Selektiv lasergesinterte zylindrische Prüfkörper von 3 mm Durchmesser werden mit einer linearen Auflösung von 2,34 mm bei einer 120-fachen Vergrößerung sowie einer Beschleunigungsspannung von 90 kV und einem Röhrenstrom von $112 \mu\text{A}$ gescannt. Die Röntgenprojektionen erfolgen von 0° bis 180° mit Winkelinkrementen von $0,23^\circ$ und einer Belichtungszeit von 3 Sekunden pro Aufnahme. Es werden vier Aufnahmen pro Position gemacht. Zudem wird ein 0,08 mm Kupferfilter vor dem Detektor platziert. Die Röntgenprojektionen werden zu Schnitten rekonstruiert und daraus dann dreidimensionale Aufnahmen, unter Verwendung der Rekonstruktionssoftware NRecon Version 1.6.4.1 erstellt. Das Verfahren kommt bei selektiv lasergesinterten Prüfkörpern aus PA 2210 FR, kryogen gemahlenem Vestamid X7166 und zur Ermittlung der Kupferpartikelverteilung in PA 2210 FR zum Einsatz.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Charakterisierung ungefülltes Polyamid 12

6.1.1 Pulvermorphologie

Das kryogene Mahlen wird herangezogen, um das Vestamid X7166 in Granulatform mit einer Ausgangsgrößen von 2 bis 3 mm in Pulverpartikel zu überführen. Das Granulat kann prinzipiell zu Pulver vermahlen werden. Aus Kapitel 2.4.2 ist bereits bekannt, dass für SLS-Pulver ein mittlerer Partikeldurchmesserbereich von 20 bis 80 μm [92, 185], eine möglichst sphärische Partikelgeometrie [12, 82, 185] und damit verbundene Rieselfähigkeit [12, 82, 92] anzustreben sind. Daher wird zunächst die Partikelmorphologie des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 mit dem kommerziell erhältlichen Benchmark PA 2210 FR verglichen. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sind in Abbildung 38 dargestellt. Dabei ist für das kryogen vermahlene Vestamid X7166 eine scharfkantige Partikelgeometrie ersichtlich (vgl. Abbildung 38 (b)). Diese Partikelgeometrie ist auf das Zerbrechen der gefrorenen Partikel durch Aneinanderschlagen zurückzuführen. Zudem ist anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen eine breite Korngrößenverteilung mit Partikeln deutlich oberhalb 100 μm zu erkennen. Im Gegensatz dazu zeigt der Benchmark eine sphärische bis leicht ovale Partikelgeometrie mit einer engen Partikelgrößenverteilung < 80 μm auf (vgl. Abbildung 38 (a)).

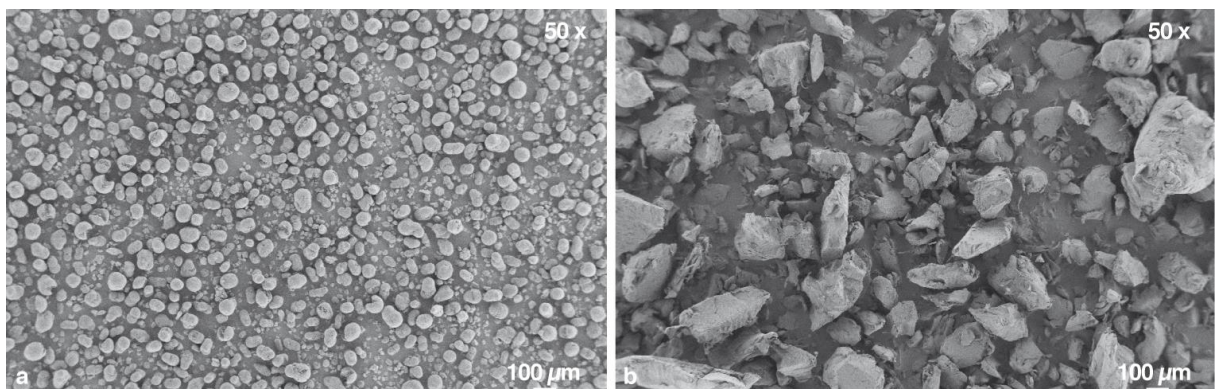


Abbildung 38 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Partikelmorphologie des kommerziell erhältlichen Benchmarks PA 2210 FR (a) und des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 (b).

Die genauen Partikelgrößenverteilungen der Pulver werden zunächst mittels Siebanalyse ermittelt. Beim Sieben des kryogen gemahlene Pulvers wird 1 % Sipernsat als Trennmittel verwendet, um die Rieselfähigkeit des Pulvers beim Sieben zu verbessern, da dieses sonst zum Verklumpen neigt. Die Auswertung der Siebanalyse des kryogen gemahlene Vestamid X7166 ist im Vergleich zum Benchmark PA 2210 FR [310] in Abbildung 39 dargestellt.

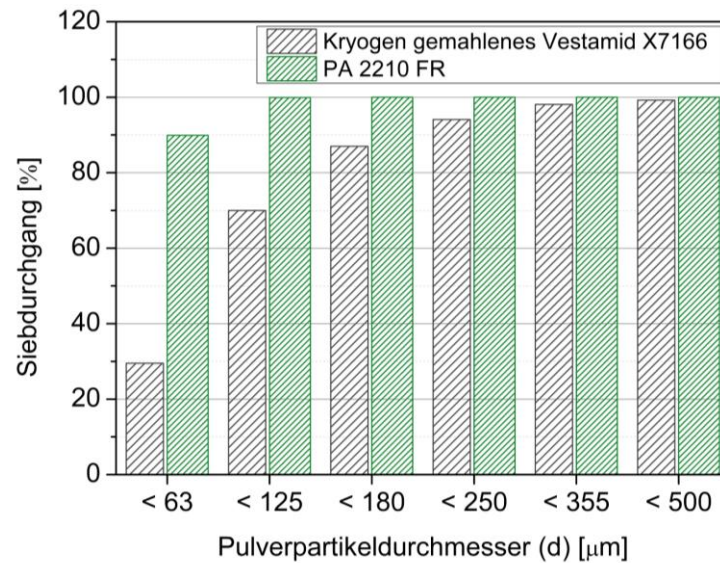


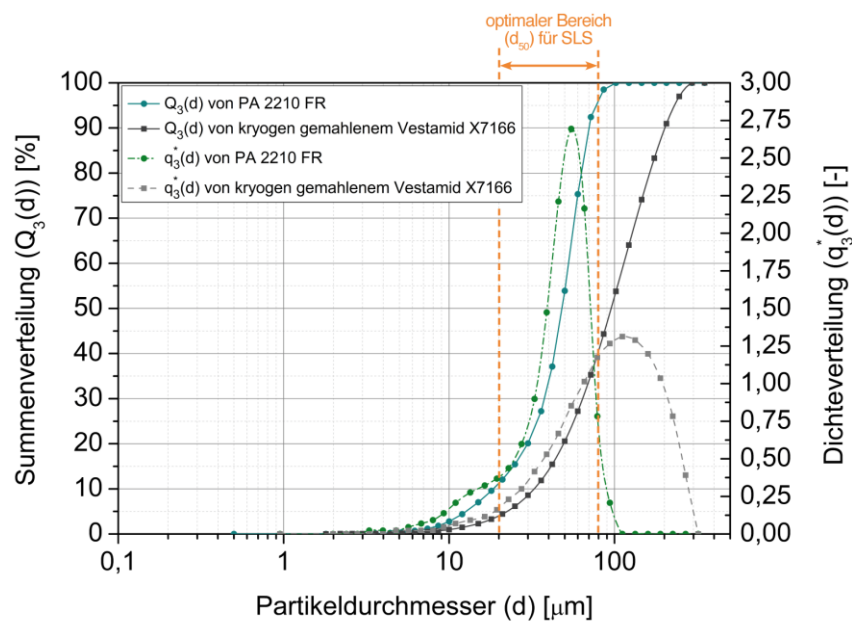
Abbildung 39 Partikelgrößenverteilung des kryogen gemahlene Vestamid X7166 und des Benchmarks PA 2210 FR.

Die dazugehörigen Werte sind in Tabelle 12 aufgeführt. Die Siebanalyse zeigt, dass der anzustrebende Anteil zwischen 20 – 80 μm für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 jedoch nur bei 29,5 % liegt. Für den Benchmark PA 2210 FR wird für die Siebgröße < 63 μm hingegen ein Anteil von 89,8 % [310] erzielt.

Tabelle 12 Prozentuale Partikelgrößenverteilung von kryogen gemahlenem Vestamid X7166 im Vergleich zum Benchmark PA 2210 FR [310].

Siebgröße [μm]	Kryogen gemahlenes Vestamid X7166 [%]	PA 2210 FR [310] [%]
< 500	99,2	100
< 355	98,1	100
< 250	94,1	100
< 180	87,0	100
< 125	70,0	99,9
< 63	29,5	89,8

Dieser Unterschied wird anhand der Summenverteilungen $Q_3(d)$ und der Dichteverteilungen $q_3(d)$ aus den laserspektroskopischen Partikelanalysen in Abbildung 40 noch deutlicher.

**Abbildung 40** Laserspektroskopische Partikelanalyse von PA 2210 FR und des kryogen gemahlenen Vestamid X7166.

In Abbildung 40 ist zunächst zu erkennen, dass beide Pulver eine nahezu monomodale und symmetrische Partikelgrößenverteilung aufweisen. Dabei ist die Verteilung des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 jedoch deutlich breiter. Die Pulverpartikel liegen für Vesta-

mid X7166 in der Größenordnung von 10 bis 200 μm . Für PA 2210 FR beträgt die Größenordnung hingegen 10 bis 100 μm . Der für die Verarbeitung optimale Bereich von 20 – 80 μm [92, 185] ist eingezeichnet. Dadurch ist zu erkennen, dass für den Benchmark der Peak der Dichteverteilung bzw. d_{50} aus der Summenverteilung genau in diesem Bereich liegt. Die Auswertung zu den Häufigkeitsverteilungen ist in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13 Auswertung der laserspektroskopische Partikelanalyse von PA 2210 FR und des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 aus Abbildung 40.

Partikeldurchmesser [μm]	Kryogen gemahlenes Vestamid X7166	PA 2210 FR
d_{10}	32,60	18,50
d_{50}	95,61	48,15
d_{90}	202,13	70,31

Der mittlere Partikeldurchmesser für PA 2210 FR ergibt sich zu 48,15 μm und liegt damit im vom Hersteller angegebenen Bereich. Abweichungen können sich sowohl aus dem Messverfahren als auch aus der Auswertungsmethode ergeben. Für den Benchmark sind 90 % der Partikel kleiner oder gleich 70,31 μm . Der Feinanteil ergibt sich mit d_{10} zu 18,50 μm .

Das kryogen gemahlene Material liegt mit seinem Peak der Dichteverteilung und damit d_{50} außerhalb des in Abbildung 40 eingezeichneten Bereiches. Gemäß Tabelle 13 liegt für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 ein mittlerer Partikeldurchmesser d_{50} von 95,61 μm vor. Zudem sind 90 % aller Partikel kleiner oder gleich 202,13 μm . Der Feinanteil des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 ist gemäß d_{10} kleiner oder gleich 32,60 μm . Eine Klassifizierung des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 auf eine exakte Zielkorngröße von < 80 μm wäre demnach zwar möglich, jedoch wäre die Wirtschaftlichkeit dann nicht mehr gegeben. Der Ausschuss an zu großen bzw. zu kleinen Partikelgrößen wäre zu hoch.

Aus der Siebanalyse wurde zudem die Schüttdichte des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 ermittelt. In Tabelle 14 ist dieser Wert dem Benchmark gegenübergestellt. Für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 wird eine Schüttdichte von 0,35 g/cm³ erzielt. Die Schüttdichte des Benchmarks PA 2210 FR beträgt 0,52 g/cm³ [284].

Tabelle 14 Schüttdichten des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 und des Benchmarks PA 2210 FR.

Material	Schüttdichte [g/cm ³]
PA 2210 FR	0,52 [284]
Kryogen gemahlenes Vestamid X7166	0,35

Somit liegt für das kryogen gemahlene Material eine rund 33 % geringere Schüttdichte vor. Es besitzt dadurch eine geringere Rieselfähigkeit und neigt dazu während des selektiven Lasersinterprozesses in den Pulverzuführungsbehältern zu verdichten.

Das kryogen gemahlene Vestamid X7166 weist somit nebst der ungünstigen scharfkantigen Partikelgeometrie und der geringen Schüttdichte, welche die Rieselfähigkeit verringern, auch eine zu grobe Partikelverteilung auf. Trotz der großen Abweichungen des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 vom Benchmark PA 2210 FR konnte das Pulver prinzipiell im selektiven Lasersinterprozess verarbeitet werden. Dabei wirkten sich jedoch die scharfkantige Partikelgeometrie und die breite Partikelgrößenverteilung zunächst negativ auf die Oberflächenbeschaffenheit und die Maßhaltigkeit der selektiv lasergesinterten Prüfkörper aus. Dies zeigt der Vergleich der CT-Prüfkörper aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166 in Abbildung 29 mit denen aus PA 2210 FR in Abbildung 28. Im nachfolgenden Kapitel wird daher zunächst detaillierter auf die Unterschiede in der Oberflächengüte eingegangen.

6.1.2 Bauteiloberflächenbeschaffenheit

Im Folgenden wird zunächst die Auswirkung der oben genannten Pulvereigenschaften auf die Oberflächenbeschaffenheit selektiv lasergesinteter Plattenprüfkörpern untersucht. Abbildung 41 gibt unter Angabe der maximalen Rauheitsprofiltiefe sowie des arithmetischen Mittenrauwertes Aufschluss darüber. Die Auswertung dazu ist in Tabelle 15 gegeben.

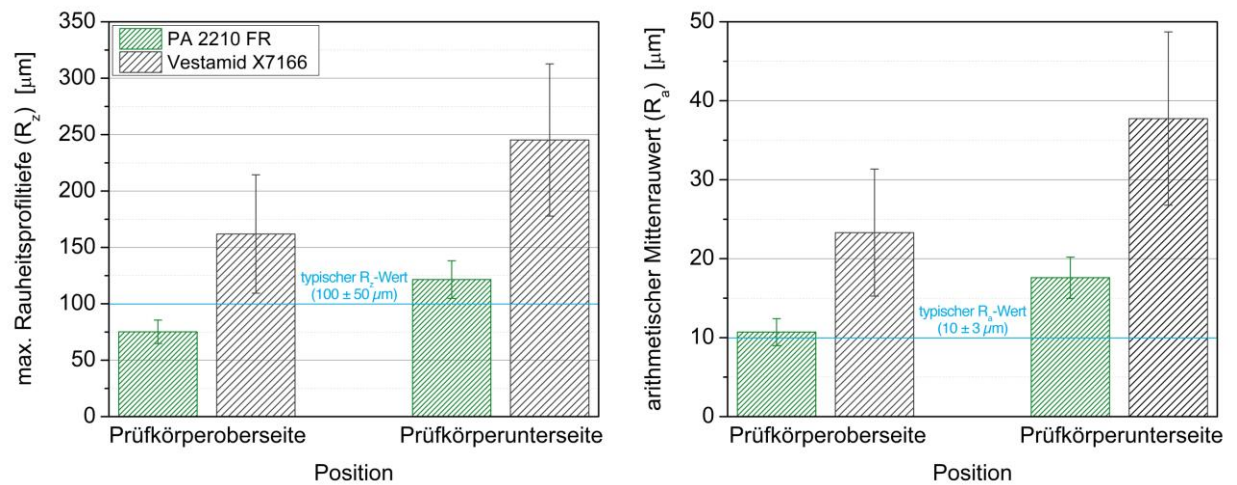


Abbildung 41 Vergleich der maximalen Rauheitsprofiltiefe und des arithmetischen Mittenrauwerkes der Prüfkörperoberseite und Prüfkörperunterseite selektiv lasergesinterter Prüfkörper aus PA 2210 FR (grün) und aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166 (grau) [289].

Tabelle 15 Kennwerte der Rauheitsmessung aus Abbildung 41 [289].

Material		R_z [μm]	R_a [μm]
PA 2210 FR	Oberseite	$75,16 \pm 10,42$	$10,70 \pm 1,70$
	Unterseite	$121,47 \pm 16,67$	$17,59 \pm 2,61$
Kryogen gemahlenes Vestamid X7166	Oberseite	$161,84 \pm 52,49$	$23,30 \pm 8,05$
	Unterseite	$245,19 \pm 67,48$	$37,74 \pm 10,96$

Dabei kann zunächst ein Unterschied in der Rauheit auf der Prüfkörperoberseite und der Prüfkörperunterseite festgestellt werden. So weist die Prüfkörperunterseite höhere Rauheitswerte auf als die Prüfkörperoberseite. Für PA 2210 FR zeigt die Prüfkörperoberseite einen um rund 39 % geringeren arithmetischen Mittenrauwert auf. Im Fall der maximale Rauheitsprofiltiefe beträgt dieser Unterschied 38 %.

Typische Rauheitswerte für selektiv lasergesinteres PA 12 liegen nach Schmid [92] für R_a bei $10 \pm 3 \mu\text{m}$ und für R_z bei $100 \pm 50 \mu\text{m}$. Demnach liegen die Werte des Benchmarks PA 2210 FR eindeutig im Rahmen. Lediglich der arithmetische Mittenrauwert für die Prüfkörperunterseite liegt leicht oberhalb des Literaturwertes. Bei den Plattenprüfkörpern aus dem kryogen gemahlenen Vestamid X7166 fällt der arithmetische Mittenrauwert für die Prüfkör-

peroberseite im Vergleich zur Prüfkörperunterseite ebenfalls rund 38 % geringer aus. Für die maximale Rauheitsprofiltiefe ergibt sich dieser Unterschied zu 34 %. Die Tatsache, dass die Unterschiede in den Rauheitswerten zwischen Prüfkörperoberseite und Prüfkörperunterseite für beide Materialien mit 34 – 38 % sehr ähnlich sind, lässt den Rückschluss zu, dass dieser Unterschied nicht materialspezifisch, sondern fertigungsprozessspezifisch einzustufen ist.

Die Oberflächengüte eines selektiv lasergesinterten Bauteils wird im Wesentlichen durch die Schichtdicke [12, 92, 102], die Orientierung im Bauraum, die Bauteilgeometrie und die Pulvereigenschaften [12, 92, 185, 311] sowie durch die Pulverbetttemperatur und die aus der Laserbelichtung resultierende Temperatur [130] beeinflusst. Die Pulverbetttemperatur und die aus der Laserbelichtung resultierende Temperatur beeinflussen das Aufschmelzen des Polymerpulvers sowie die Viskosität der Polymerschmelze [130] und folglich die Anhaftung von Pulverpartikeln aus der Stützstruktur. Sowohl die Prüfkörperunterseite als auch die Prüfkörperoberseite sind im Bauprozess von losem Pulver aus der Stützstruktur umgeben, welches an den Flächen anhaften kann. Somit ist es von großer Bedeutung für die Oberflächengüte des Bauteils, mit welcher Methode und Gründlichkeit überschüssiges Restpulver entfernt wird [312]. Im vorliegenden Fall neigt die Prüfkörperunterseite dazu, viele nicht aufgeschmolzene Stützpulverpartikel anzunehmen, wodurch die Rauheitswerte deutlich höher ausfallen als für die Prüfkörperoberseite. Köck [312] beobachtete ein vergleichbares Verhalten im Zusammenhang mit dem Alterungszustand und damit der Viskosität des Polymerpulvers.

Darüber hinaus lässt Abbildung 41 deutlich erkennen, dass sowohl der arithmetische Mittenrauwert R_a als auch die maximale Rauheitsprofiltiefe R_z für das durch kryogenes Mahlen hergestellte SLS-Pulver im Vergleich zum Benchmark deutlich höher sind. Für die Prüfkörperoberseite liegt der Wert für R_z rund 54 % höher und für die Prüfkörperunterseite um rund 51 %. Für R_a liegt der Wert für die Prüfkörperoberseite rund 54 % und für die Prüfkörperunterseite rund 53 % über den Werten von PA 2210 FR. Diese Unterschiede sind somit auf die deutlich größere Partikelgröße und die breitere Partikelgrößenverteilung des gemahlene Kunststoffpulvers zurückzuführen. Ein ähnlicher Einfluss der Partikelgröße auf die Rauheit konnte von Breuninger et al. [81], Chua et al. [313] und Noorani [127] aufgezeigt werden. Die Pulverpartikeleigenschaften wirken sich zudem auf die Kantenschärfe [75, 85, 92] aus, wie der Vergleich von Abbildung 28 mit Abbildung 29 zeigt. Die Prüfkörper auf Basis des

kryogen gemahlenen Vestamid X7166 sind an den Kanten zerlaufen und die Kontur ist unscharf.

6.1.3 Bauteildichte und Bauteilmorphologie

Aus dem kryogen gemahlenen Vestamid X7166 und dem Benchmark PA 2210 FR werden im selektiven Lasersinterprozess Würfelprüfkörper von $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ hergestellt und auf ihre erzielten Bauteildichten in Abhängigkeit von der Volumenenergiedichte des Lasers untersucht. Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 42 dargestellt.

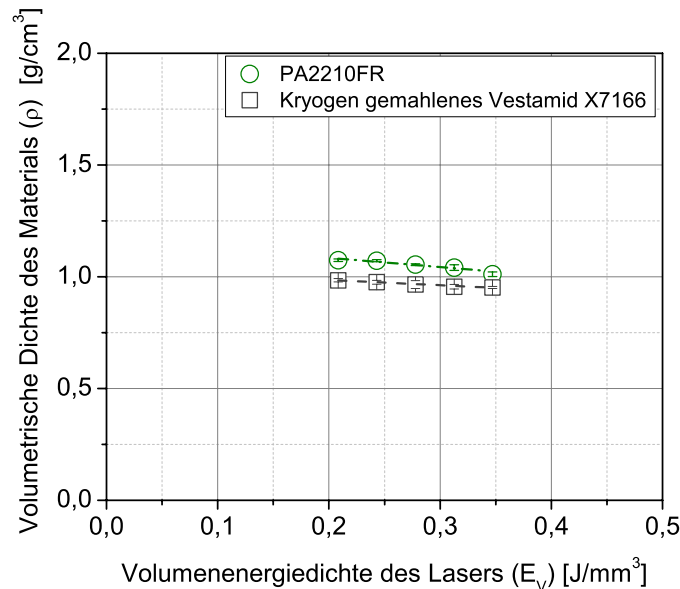
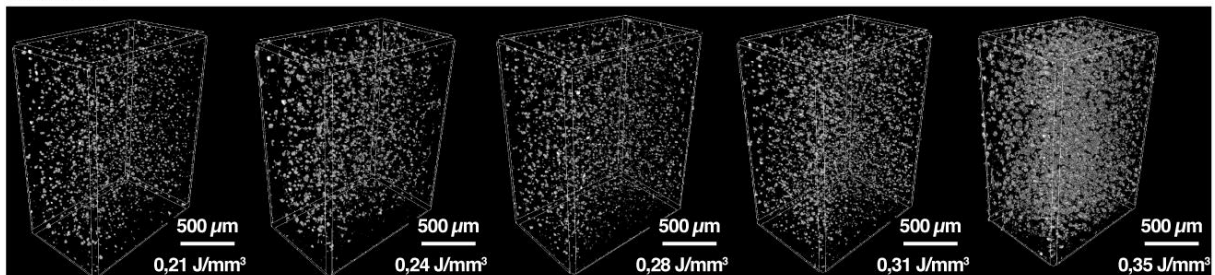


Abbildung 42 Volumetrische Dichte selektiv lasergesinterter Prüfkörper (liegend flach) aus PA 2210 FR und kryogen gemahlenem Vestamid X7166 in Abhängigkeit der Volumenenergiedichte des Lasers.

Dabei lässt sich erkennen, dass das kryogen gemahlene Vestamid X7166 in seiner Dichte für alle gewählten Volumenenergiedichten des Lasers stets unterhalb der des Benchmarks PA 2210 FR liegt. Für beide Materialien nimmt die Bauteildichte mit Zunahme der Volumenenergiedichte des Lasers leicht ab. Für PA 2210 FR sinkt die Dichte dadurch von $1,08 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ ($E_V = 0,2 \text{ J/mm}^3$) auf $1,01 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ ($E_V = 0,35 \text{ J/mm}^3$) ab und für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 von $0,99 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ ($E_V = 0,2 \text{ J/mm}^3$) auf $0,95 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ ($E_V = 0,35 \text{ J/mm}^3$). Im untersuchten Volumenenergiedichtebereich bedeutet dies für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 eine Reduzierung der Bauteildichte um 4 %.

Für den Benchmark PA 2210 FR beträgt dieser Wert sogar 6,5 %. Diese Reduzierung ist, unter Zuhilfenahme der computertomographischen Aufnahmen von Teilvolumina aus selektiv lasergesinterten Zugprüfkörpern in Abbildung 43, auf die Zunahme der Porosität mit Erhöhung der Volumenenergiedichte des Lasers zurückzuführen. Das prinzipielle Vorhandensein von Poren in selektiv lasergesinterten Bauteilen wird von diversen Studien [94, 96, 107, 197, 231, 314] als typische Bauteileigenschaft bestätigt. Ist der Energieeintrag jedoch zu hoch, so beginnt sich das Material zunehmend zu zersetzen. Zu erkennen ist dies an großen ($\sim 100 \mu\text{m}$), sphärischen Zersetzungsporen. In Abbildung 43 ist dabei zu bemerken, dass sich die Poren mit Zunahme der Volumenenergiedichte des Lasers auf das Prüfkörperinnere konzentrieren und in der Größe zunehmen. Aufgrund der Einbettung des Bauteils im Pulverbett sind Wärmetransportmechanismen vom Prüfkörperinneren nach außen eingeschränkt und die Wärme staut sich im Bauteilinneren.

PA 2210 FR



Vestamid X7166

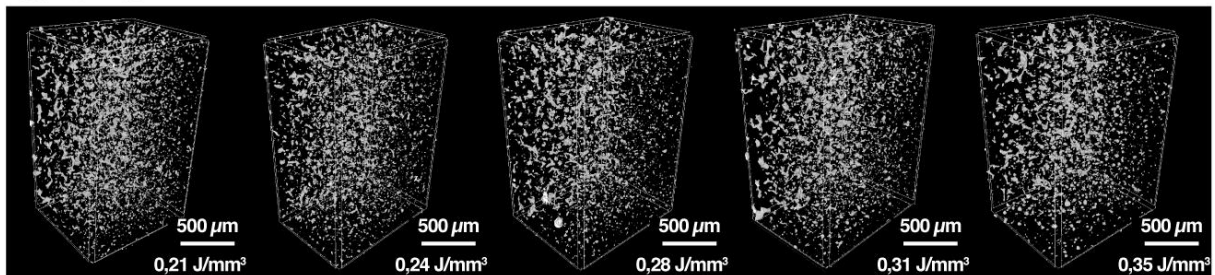


Abbildung 43 Computertomographische Aufnahmen von Teilvolumina von liegend flach selektiv lasergesinterten Zugprüfkörpern aus PA 2210 FR und aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166 in Abhängigkeit von der Volumenenergiedichte.

Des Weiteren ist in Abbildung 43 ersichtlich, dass das kryogen gemahlene Vestamid X7166 nach Verarbeitung im selektiven Lasersinterprozess unter Anwendung identischer Prozessparameter wie für PA 2210 FR deutlich mehr und auch größere Poren aufweist. Bereits bei der niedrigsten Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ sind deutlich mehr Poren zu erkennen.

Dies lässt jedoch verschiedene Schlüsse zu. Die Poren / Hohlräume können sich zum einen aufgrund der Partikelmorphologie bilden und zum anderen könnte der gewählte Energiedichtebereich für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 bereits zu hoch sein. In Abbildung 44 werden diese Aspekte daher anhand der lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnitts eines selektiv lasergesinterten Zugprüfkörpers aus Vestamid X7166 betrachtet.

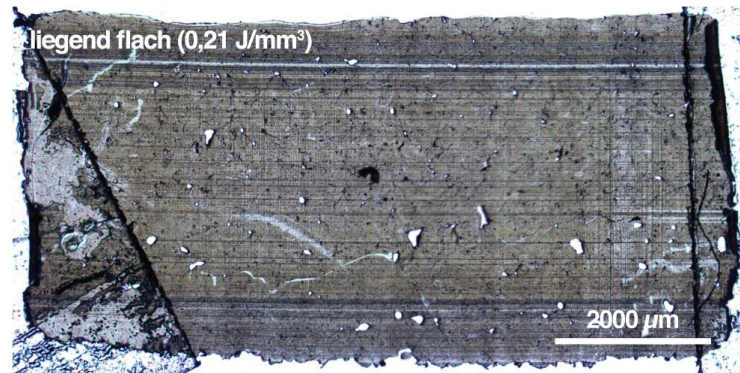


Abbildung 44 Lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnitts des Querschnitts eines selektiv lasergesinterten Zugprüfkörpers aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166. Der Zugprüfkörper wurde mit einer Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ gefertigt.

Darin sind zunächst keine Schichten mehr erkenntlich, was auf vollständiges Aufschmelzen der Pulverpartikel und damit auf vollständige Schichtanbindung schließen lässt. Des Weiteren sind deutlich Poren ersichtlich, die jedoch nicht alle sphärisch sind. Dies lässt, wie bereits vermutet, den Rückschluss zu, dass sich die Poren nicht nur durch Zersetzung des Materials bilden, sondern weitere Ursachen vorliegen. Eine weitere Ursache für Poren im Material ist die breite Partikelgrößenverteilung. Besonders der große Partikeldurchmesser d_{50} von $95,61 \mu\text{m}$ führt zu einer geringeren Packungsdichte [102, 144] des Pulvers und damit zu einer geringeren Dichte des resultierenden Bauteils. Die breite Partikelgrößenverteilung kann zudem dazu führen, dass große Partikel nicht vollständig aufgeschmolzen werden, sondern nur Sinterhalse [102, 144] ausbilden, wodurch sich Hohlräume im Material bilden können. Die Folgen können dann eine geringe Bruchdehnung sowie Porenbildung sein.

Darüber hinaus beeinflusst die Partikelgröße die im Bauprozess minimal mögliche Schichtdicke [102, 197]. Diese beträgt im Rahmen dieser Arbeit $150 \mu\text{m}$ und ist somit dicht an der mittleren Partikelgröße des kryogen gemahlene Vestamid X7166. Dies resultiert in Verbindung mit der schlechten Rieselfähigkeit des Pulvers in eine instabile Prozessführung bedingt

durch Störungen beim Pulverauftrag, wodurch die maximale Scanvektorlänge und damit die erreichbare Bauteilgröße eingeschränkt werden.

Des Weiteren zeigen sich Unterschiede in der Porosität in Abhängigkeit von der Aufbaurichtung der Prüfkörper. Dies ist in Abbildung 45 anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen von Dünnschnitten selektiv lasergesinterter Zugprüfkörper aus PA 2210 FR zu erkennen.

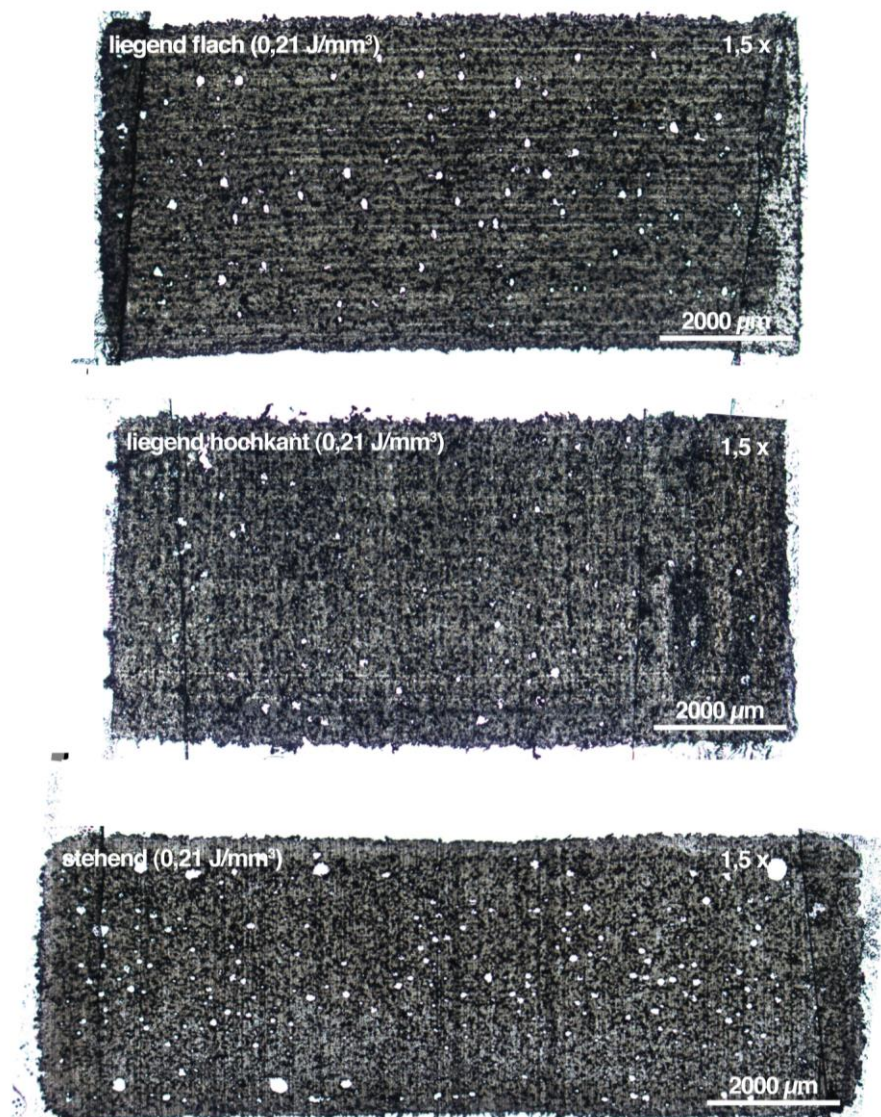


Abbildung 45 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Querschnitte selektiv lasergesinterter Zugprüfkörper aus PA 2210 FR. Die Zugprüfkörper wurden mit einer Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ gefertigt.

So treten die Poren vorzugsweise in den Grenzschichten und weniger in den Volumenelementen auf. Der „stehend“ gebaute Zugprüfkörper weist die höchste Porosität und auch einige

sehr große Poren auf. Abbildung 45 lässt den Schluss zu, dass auch die im Rahmen dieser Arbeit niedrigste gewählte Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ ausreicht, um stabile Prüfkörper mit guter Schichtanbindung zu erzielen. Weiterhin sind an den Konturen angeschmolzene Pulverpartikel ersichtlich, die nach diversen Studien [94, 96, 107, 197, 231, 314] jedoch typisch für dieses Fertigungsverfahren sind.

Dennoch liegen die Dichten beider Materialien noch oberhalb der von Wegner [14] definierten Bauteildichte von $0,9 \text{ g/cm}^3$ für hochporöse Bauteile. Die Dichte von $1,07 \text{ g/cm}^3$ [286] für Spritzgießkörper aus Vestamid X7166 wird vom selektiv lasergesinterten Bauteil jedoch nicht erreicht. Das selektiv lasergesinterte Vestamid X7166 unterschreitet diesen Wert um rund 7,5 %. Auch für das selektiv lasergesinterte PA 2210 FR wird mit den gewählten Prozessparametern die Feststoffdichte von $1,12 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ von spritzgegossenem PA 2210 FR nicht erreicht. Die Bauteildichte des selektiv lasergesinterten PA 2210 FR liegt rund 3,6 % unterhalb von diesem Wert. Trotz allem, für den im Rahmen dieser Arbeit gewählten Energie-dichtebereich, werden für die aus PA 2210 FR selektiv lasergesinterten Prüfkörper der vom Hersteller angegebene Dichtebereich von $1,05 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ [284] erreicht.

6.1.4 Feuchtigkeitsgehalt

Die Feuchtigkeitsgehalte des Benchmarks PA 2210 FR, sowie des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 werden wie in Kapitel 5.5.2 beschrieben ermittelt. Dabei ergeben sich für PA 2210 FR und Vestamid X7166 Feuchtigkeitsgehalte von jeweils $0,2 \pm 0,02 \text{ %}$. Die Untersuchung ist notwendig, da die Eigenschaften von Polyamid 12 stark vom Feuchtigkeitsgehalt des Prüfkörpers abhängig sind. Die mechanischen Eigenschaften könnten dadurch von spröde bis duktil schwanken.

6.1.5 Thermische Eigenschaften

6.1.5.1 Prozessfenster für den selektiven Lasersinterprozess

Entsprechend Kapitel 5.6.1.2 wird der selektive Lasersinterprozess versuchsweise in einer DSC Messeinrichtung simuliert. Die Reaktionen vom Benchmark PA 2210 FR und dem kryogen gemahlenem Vestamid X7166 auf das aufgebrachte Zeit-Temperatur-Profil sind in Abbildung 46 dargestellt.

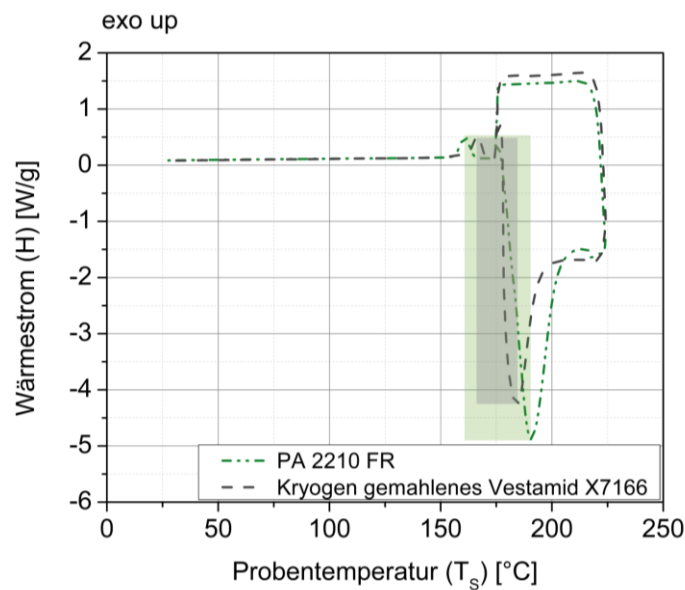


Abbildung 46 DSC-Kurven zur Simulation des SLS-Prozesses (Kapitel 5.6.1.2) von PA 2210 FR und kryogen gemahlenem Vestamid X7166. Dargestellt sind die Abschnitte 6, 7 und 8 aus Abbildung 30. Die Prozessfenster für das selektive Lasersintern von PA 2210 FR (grüne Fläche) und kryogen gemahlenem Vestamid X7166 (graue Fläche) sind eingezeichnet.

Darin aufgetragen sind die Wärmeströme über die Temperatur. Die ermittelten Prozessfenster für das selektive Lasersintern sind für PA 2210 FR als grüne Fläche und für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 als graue Fläche eingezeichnet. In diesem Bereich, d. h. zwischen Rekristallisationspeak und Schmelzpeak, liegt der optimale Temperaturbereich zur Verarbeitung der Materialien im selektiven Lasersinterprozess vor. Für den Benchmark PA 2210 FR liegt das Prozessfenster zwischen 160,90 °C (Rekristallisation) und 190,38 °C (Schmelze). Für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 ergibt sich das Prozessfenster zwischen 166,47 °C (Rekristallisation) und 184,20 °C (Schmelze). Somit ist das Prozessfenster des kryogen gemahlenen Materials deutlich enger. Das hat zur Folge, dass der selektive Lasersinterprozess nur in einem geringen Temperaturbereich optimal verläuft. Die Wahrscheinlichkeit, dass Prozessfehler auftreten, wenn dieser Temperaturbereich nicht genau eingehalten wird, ist hoch. Das Material ist somit anfälliger für Effekte wie Curling, d. h. für das Aufrollen einzelner Schichten, erhöhten Bauteilverzug und Schrumpfung. Im Rahmen der Verarbeitung von kryogen gemahlenem Vestamid X7166 im selektiven Lasersinterprozess können diese Effekte häufiger beobachtet werden als für den Benchmark.

6.1.5.2 Zersetzungsverhalten

Feste Flammenschutzmittel, haben Einfluss auf das Aufschmelz- und Fließverhalten und damit auf die Verarbeitung des Materials im selektiven Lasersinterprozess [70]. Mit Hilfe der Thermogravimetrie werden die thermischen Abbauverhalten und die Flammenschutzmittelgehalte von PA 2210 FR und Vestamid X7166 bestimmt. Die ermittelten TGA-Kurven sind in Abbildung 47 dargestellt.

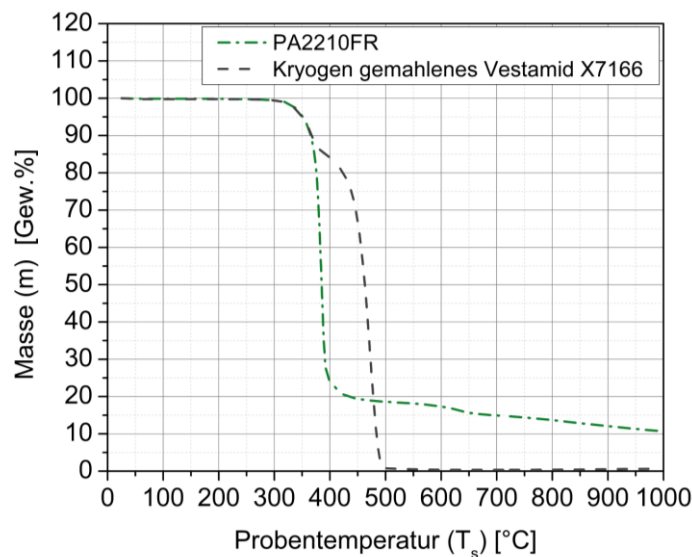


Abbildung 47 Thermisches Abbauverhalten (TGA-Kurven) von PA 2210 FR und Vestamid X7166 unter Stickstoffatmosphäre.

Es wird zunächst ersichtlich, dass für beide Polyamide der Abbau in zwei Stufen erfolgt. Die erste Abbaustufe für PA 2210 FR liegt bei $T_s \approx 384^\circ\text{C}$ mit einem Rückstand von ~ 20 Gew.%. Die zweite Abbaustufe folgt bei $T_s \approx 640^\circ\text{C}$ mit einem Rückstand von ~ 11 Gew.%. Der hohe Flammenschutzgehalt ist deutlich in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (vgl. beispielsweise Abbildung 51) zu erkennen und könnte das Additivieren mit Kupfer erschweren. Allerdings ist ein ausreichender Flammenschutz für den Anwendungsbereich Elektronik unerlässlich. Für Vestamid X7166 hingegen liegt die erste Abbaustufe bereits bei $T_s \approx 370^\circ\text{C}$ mit einem Rückstand von ~ 85 Gew.% und die zweite Abbaustufe bei $T_s \approx 475^\circ\text{C}$ mit einem Rückstand von 0 Gew.%. Da sich das Material vollständig abbaut, liegt die Vermutung nahe, dass in Vestamid X7166 ein flüssiger Flammenschutz vorliegt, der

sich vollständig zersetzt. Im für den selektiven Lasersinterprozess relevanten Temperaturbereich bis 300 °C weisen beide Materialien ein identisches Verhalten auf.

6.1.5.3 Wärmeleitfähigkeit

Die integralen Wärmeleitfähigkeiten von PA 2210 FR und des kryogen gemahlene Vestamid X7166 werden mittels stationärer Hot Disk Methode ermittelt. In Abbildung 48 sind die integralen Wärmeleitfähigkeiten über die Temperatur aufgetragen dargestellt.

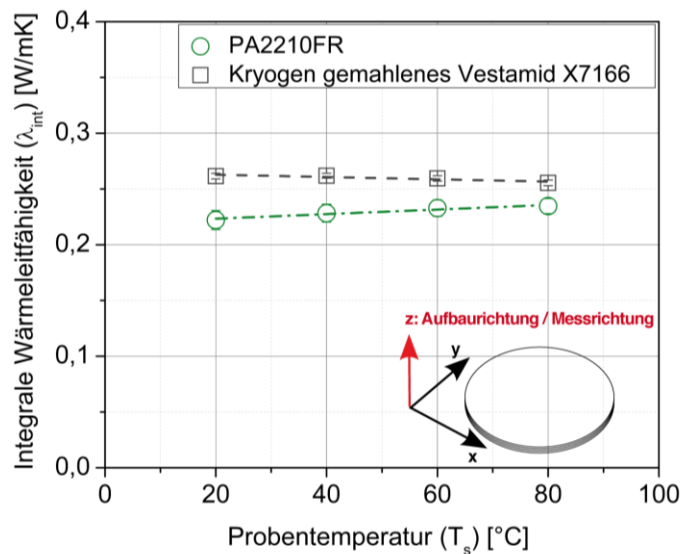


Abbildung 48 Integrale Wärmeleitfähigkeiten von selektiv lasergesinterten Prüfkörpern aus PA 2210 FR und kryogen gemahlenem Vestamid X7166 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für PA 2210 FR liegt die Wärmeleitfähigkeit bei 20 °C bei $0,222 \pm 0,009$ W/mK. Mit Zunahme der Temperatur steigt die Wärmeleitfähigkeit von PA 2210 FR leicht an. Bei 80 °C liegt der Wert rund 6 % höher bei $0,235 \pm 0,007$ W/mK. Dieser Anstieg kann unter anderem auf eine Zunahme der Beweglichkeit der Moleküle zurückzuführen sein [315, 316]. Allerdings spielen diesbezüglich noch weitere Faktoren wie z. B. das spezifische Volumen [317, 318] und die Strukturausbildung [318, 319] eine Rolle. Ein Zusammenspiel dieser Faktoren beeinflusst letztendlich die Wärmeleitfähigkeit [315], denn für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 ist mit Anstieg der Temperatur ein leichter Abfall der Wärmeleitfähigkeit zu verzeichnen. Die Wärmeleitfähigkeit sinkt um ca. 2 % von $0,262 \pm 0,003$ W/mK bei 20 °C auf einen Wert von $0,256 \pm 0,003$ W/mK bei einer Temperatur von 80 °C. Dies könnte auf

Fehlstellen wie Luft einschüsse (vgl. Abbildung 43) in den Prüfkörper zurückzuführen sein. Dennoch liegt die Wärmeleitfähigkeit des kryogen gemahlten Vestamid X7166 über den gesamten Temperaturverlauf oberhalb der Werte von PA 2210 FR. Bei 20 °C beträgt dieser Unterschied rund 15 %. Mit Erhöhung der Temperatur nähern sich die Werte jedoch an, so dass der Unterschied bei 80 °C nur noch rund 8 % beträgt. Dieser Sachverhalt spricht aktuell dafür, dass das kryogen gemahlene Vestamid X7166 den durch den Laser eingebrachten Energieeintrag besser in das umliegende Material und in das Pulverbett ableiten und verteilen kann. Des Weiteren könnte lokal betrachtet für das Aufschmelzen des kryogen gemahlten Vestamid X7166 ein geringerer Energieeintrag notwendig sein als für PA 2210 FR. Ein identischer Energieeintrag könnte somit im Vergleich zu PA 2210 FR beim kryogen gemahlten Vestamid X7166 bereits zu Zersetzungsmerkmalen führen. Ein Unterschied in den spezifischen Wärmekapazitäten ist somit zu erwarten und wird im nachfolgenden Kapitel diskutiert.

6.1.5.4 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifischen Wärmekapazitäten vom Benchmark PA 2210 FR und dem kryogen gemahltem Vestamid X7166 werden entsprechend der Versuchsdurchführung in Kapitel 5.6.1.1 ermittelt und sind in Abbildung 49 als Funktion über die Temperatur dargestellt.

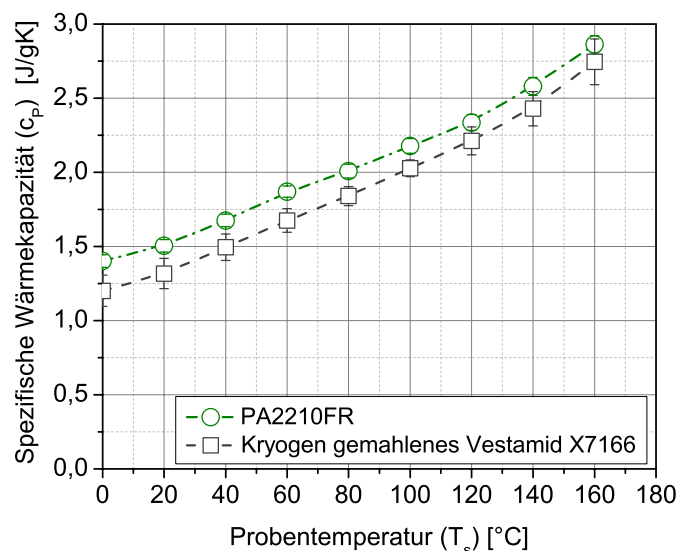


Abbildung 49 Spezifische Wärmekapazitäten von PA 2210 FR und Vestamid X7166 in Abhängigkeit der Probentemperatur.

Dabei ist zunächst ersichtlich, dass die spezifische Wärmekapazität für beide Materialien nahezu linear mit Zunahme der Temperatur steigt. Wie bei der Wärmeleitfähigkeit (vgl. Kapitel 6.1.5.3) ist dieser Effekt unter anderem auf die Schwingungsanregung der Molekülteile des Polymers zurückzuführen [320]. So werden zunächst die Molekülteile im van der Waals-Potenzial der Zwischenkettenwechselwirkung zu Schwingungen angeregt [320]. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur werden schließlich die Molekülteile im kovalenten Bindungspotenzial der intramolekularen Wechselwirkungen zu Schwingungen angeregt [320].

Die spezifische Wärmekapazität von PA 2210 FR liegt für den untersuchten Temperaturbereich oberhalb der von Vestamid X7166. Bei 20 °C liegt die spezifische Wärmekapazität von PA 2210 FR bei $1,402 \pm 0,042$ J/gK und für Vestamid X7166 bei $1,317 \pm 0,102$ J/gK. Somit ergibt sich ein Unterschied von rund 6 %. Dies bedeutet, dass dem kryogen gemahlenem Vestamid X7166 im Vergleich zu PA 2210 FR weniger thermische Energie [102, 144] durch den Laser zugeführt werden muss, um das Material aufzuschmelzen. Dies würde die in Kapitel 6.1.5.3 getroffenen Aussagen stützen (vgl. Abbildung 43 und Abbildung 44) und muss für die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften sowie für das anschließende Additivieren mit Kupferpartikeln berücksichtigt werden.

6.1.6 Zugeigenschaften

6.1.6.1 Einfluss der Aufbaurichtung im SLS-Prozess

Dieses Unterkapitel behandelt zunächst die Zugeigenschaften von reinem PA 2210 FR in Abhängigkeit von der Aufbaurichtung im selektiven Lasersinterprozess. Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Abbildung 50 dargestellt. Betrachtet werden der Elastizitätsmodul, die Zugfestigkeit und die maximale Dehnung in Abhängigkeit der Aufbaurichtung der Zugprüfkörper und der eingebrachten Volumenenergiedichte des Lasers.

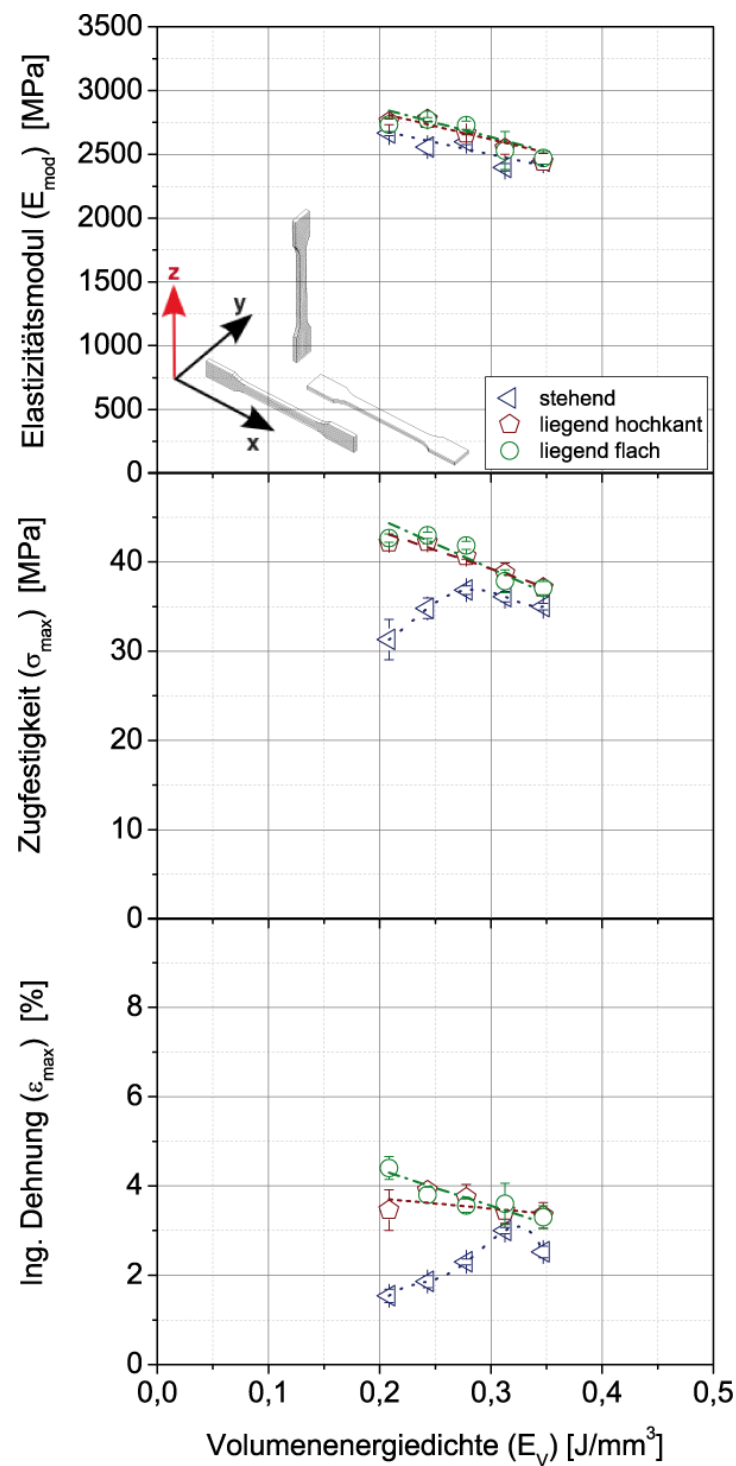


Abbildung 50 Einfluss der Aufbauorientierung (z) und der Volumenenergiedichte auf den Elastizitätsmodul, die Zugfestigkeit und das Dehnverhalten von selektiv lasergesinterten Zugprüfkörpern aus PA 2210 FR.

Als mechanische Bauteilkenngröße wird zunächst der Elastizitätsmodul betrachtet. Für alle betrachteten Aufbauorientierungen stellt sich über den untersuchten Volumenenergiedichtebe-

reich ein vergleichbares Verhalten ein. Die Elastizitätsmoduln sinken mit Zunahme der Volumenenergiedichte. Die Aufbaurichtungen „liegend hochkant“ und „liegend flach“ weisen dabei vergleichbare Elastizitätsmoduln auf. Die Aufbaurichtung „stehend“ liegt jedoch leicht unterhalb der Elastizitätsmoduln für die beiden anderen Aufbaurichtungen. Bei der höchsten Volumenenergiedichte von $0,35 \text{ J/mm}^3$ liegen für alle drei Aufbaurichtungen jedoch nahezu identische Werte vor. Der Elastizitätsmodul scheint damit weitestgehend unabhängig von der Aufbaurichtung zu sein. Dies wurde auch von Majewski et al. [238] für das selektive Lasersintern von PA 2200 der EOS GmbH in verschiedenen Aufbaurichtungen bei einer Volumenenergiedichte von rund $0,34 \text{ J/mm}^3$ ermittelt. Die Studie von Wartzack et al. [231] zeigt ein vergleichbares Verhalten. Anders jedoch die Studie von Caulfield et al. [107], in der über den gesamten Energiedichtebereich Unterschiede im Elastizitätsmodul zwischen liegend hochkant und stehenden Zugprüfkörpern aus PA 2200 vorliegen. Allerdings wählten Caulfield et al. [107] einen deutlich niedrigeren Energiedichtebereich als in dieser, beziehungsweise in den zuvor genannten, Studien. Folglich ist der Einfluss der Volumenenergie auf den Elastizitätsmodul größer als der Einfluss der Aufbaurichtung. Das Absinken des Elastizitätsmoduls mit Zunahme der Volumenenergiedichte ist dabei auf die fortschreitende Materialzersetzung und die damit verbundene Porosität durch Gaseinschlüsse zurückzuführen wie es in den raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 51 zu erkennen ist. Ein vergleichbares Verhalten konnte Wegner [321] für das Material PA 2200 der EOS GmbH unter Verwendung der Lasersinterstation EOS Formiga P100 beobachten.

Als weitere mechanische Kenngröße wird die Zugfestigkeit betrachtet. Die Auswertung der Spannungs-Dehnungs-Kurven hinsichtlich der Zugfestigkeiten (σ_{\max}) in Abhängigkeit der aufgetragenen Volumenenergiedichte ist ebenfalls in Abbildung 50 dargestellt. Darin wird zunächst aufgedeckt, dass die Zugprüfkörper in den Aufbaurichtungen „liegend flach“ und „liegend hochkant“ für den gewählten Volumenenergiedichtenbereich nahezu identisches Materialverhalten aufweisen. Die Zugprüfkörper in der Aufbaurichtung „stehend“ weichen davon jedoch bis zu einer Volumenenergiedichte von $0,3 \text{ J/mm}^3$ gravierend ab. Ein vergleichbares Verhalten für die Zugfestigkeit wurde von Caulfield et al. [107] und Wartzack et al. [231] für PA 2200 der EOS GmbH ermittelt. So ergibt sich für die liegend flach gebauten Zugprüfkörper beim geringsten Energieeintrag eine Zugfestigkeit von $42,66 \pm 0,46 \text{ MPa}$ wohingegen sich für die stehend gebauten Zugprüfkörper ein Wert von nur $31,31 \pm 2,25 \text{ MPa}$ einstellt. Dies ist eine Differenz von rund 27 %. Diese Diskrepanz ist darauf zurückzuführen,

dass im Fall der liegend flachen sowie der liegend hochkantigen Zugprüfkörper der Kraftverlauf entlang den Schichten verläuft, wohingegen er für die stehenden Zugprüfkörper quer dazu verläuft. Im Fall der stehenden Zugprüfkörper ist somit der Bruch auf interlaminares Versagen der selektiv lasergesinterten Schichten zurückzuführen. Der Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 51 bestätigt diesen Sachverhalt. Darüber hinaus zeigt das Material eine Kern-Schale-Struktur [322], wobei das feste Flammschutzmittel den Kern und das Polyamid die Schale bildet.

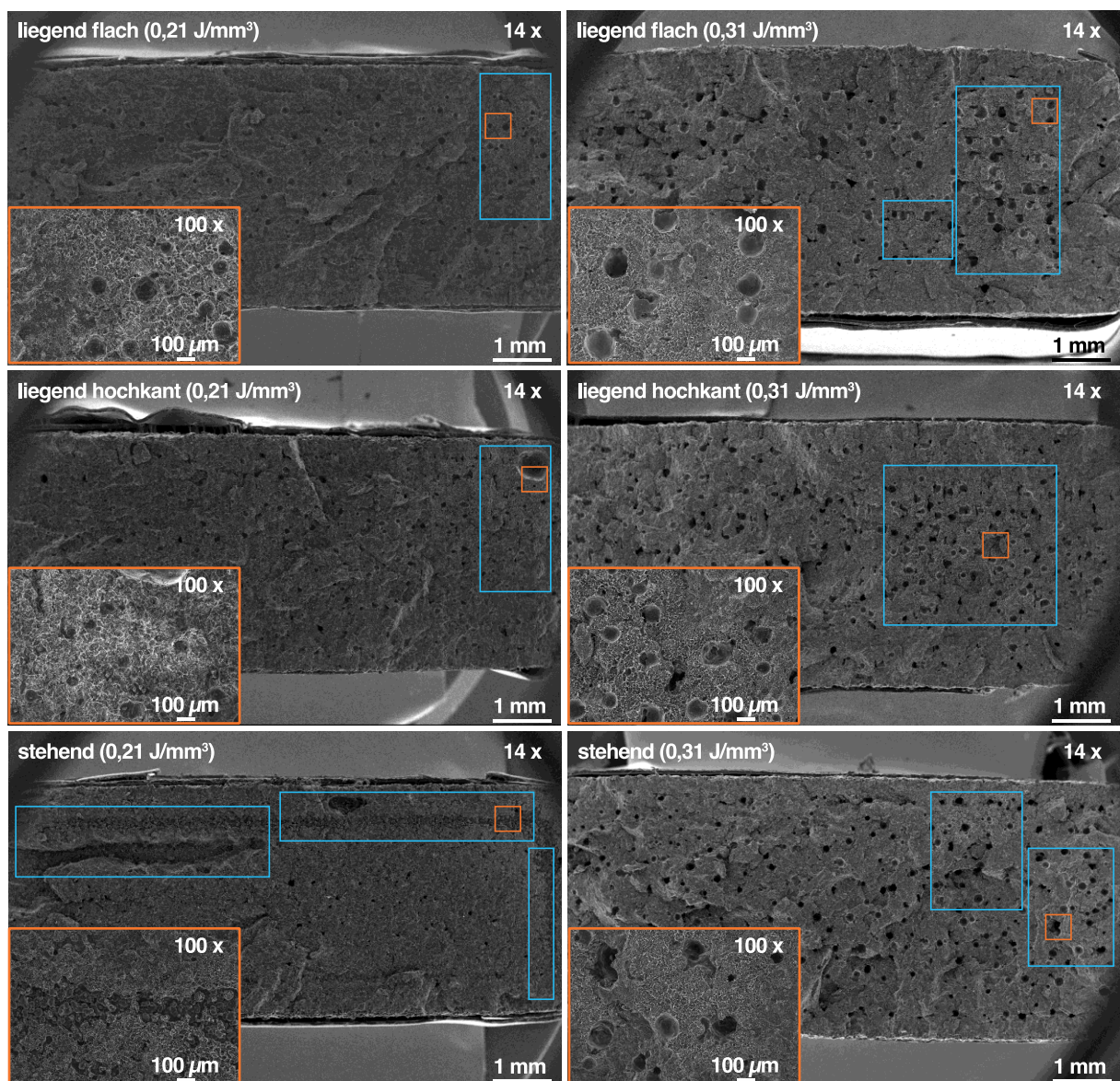


Abbildung 51 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen selektiv lasergesinteter Zugprüfkörper aus PA 2210 FR in Abhängigkeit der Aufbaurichtung und der Volumenenergiedichte. Der Bereich des Bruchbeginns ist blau eingerahmt.

In der Bruchfläche des stehenden Zugprüfkörpers sind vermehrt nicht aufgeschmolzene, sphärische Pulverpartikel zu erkennen, was auch zu einer vergleichsweise rauen Bruchoberfläche führt wie es auch von Caulfield et al. [107] festgestellt wurde. Im Gegensatz dazu lassen sowohl die Bruchfläche der liegend flach bzw. liegend hochkant gebauten Zugprüfkörper nur rein intralaminare Versagen zu. Das Material ist bei einer Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ bereits homogen aufgeschmolzen und die Schichten sind optimal miteinander verbunden. Für die stehend gebauten Zugprüfkörper ist dies jedoch bei $0,21 \text{ J/mm}^3$ noch nicht der Fall. Daher steigt die Zugfestigkeit der stehend gebauten Zugprüfkörper auch noch bis $0,28 \text{ J/mm}^3$ an und beginnt dann wie die anderen beiden Aufbaurichtungen in ihrem Verlauf zu sinken. Das Absinken der Zugfestigkeit ab einer Volumenenergiedichte von $0,28 \text{ J/mm}^3$ ist auf die erhöhte Anzahl runder Poren, wie sie in den Bruchflächen in Abbildung 51 zu erkennen sind, zurückzuführen. Allerdings zeigt sich ab $0,28 \text{ J/mm}^3$ auch der Bereich geringster Anisotropie. So nähern sich mit Zunahme der Volumenenergiedichte die mechanischen Kennwerte der verschiedenen Aufbaurichtungen immer mehr an. Bei $0,35 \text{ J/mm}^3$ beträgt der Unterschied in der Zugfestigkeit zwischen den liegend flach und den stehend gebauten Zugprüfkörpern nur noch rund 6 %.

Als letzte mechanische Kenngröße wird zur Beurteilung die Dehnung (ϵ_{\max}) bei Erreichen der Zugfestigkeit herangezogen. Die ermittelten Dehnungen als Funktion der Energiedichte und der Aufbaurichtung sind ebenfalls in Abbildung 50 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Dehnung am sensibelsten auf Prozesseinflüsse reagiert. Die Unterschiede zwischen den Aufbaurichtungen sind bei der niedrigsten Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ am deutlichsten. Die Dehnung des Prüfkörpers in der Aufbaurichtung „stehend“ ist im Vergleich zu den anderen Aufbaurichtungen bis zu 65 % niedriger. Wartzack et al. [231] und Majewski et al. [238] stellten ein ähnliches Verhalten für die Bruchdehnung von „stehend“ gebauten Zugprüfkörpern aus PA 2200 (EOS GmbH, Krailling, Deutschland) fest.

Der Hersteller gibt in seinem Materialdatenblatt für PA 2210 FR [284] die Dehnung bei Erreichen der Zugfestigkeit in x- und y-Richtung für den getrockneten Zustand mit 4 % sowie in z-Richtung mit 3 % an. Allerdings liegen keine Angaben vor, unter welchem Energieeintrag diese mechanischen Kennwerte erzielt werden konnten. Diese Werte werden für die Zugprüfkörper in liegender Aufbaurichtung erzielt, jedoch werden die 3 % nicht von den in stehender Aufbaurichtung gefertigten Zugprüfkörpern erreicht. Eine Ursache kann eine erhöhte Kerb-

wirkung bedingt durch den Treppenstufeneffekt [14] sein. Die Betrachtung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen (vgl. Abbildung 51) liefert zudem die Annahme, dass der Effekt der erhöhten Porosität durch beginnende Materialzersetzung den Einfluss der Aufbaurichtung überlagert und somit ausschlaggebender für das Versagen der Zugprüfkörper wird. Der Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen mit den Stufen der Entwicklung der Sinterstruktur (vgl. Abbildung 19) legt nahe, dass sich für die in stehender Aufbaurichtung gefertigten Zugprüfkörper mit hoher Wahrscheinlichkeit bei der Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ die Stufen 3 bis 4 einstellen. Abbildung 51 zeigt, dass entlang des oberen Prüfkörperrandes sowie entlang des rechten Prüfkörperrandes deutlich nicht aufgeschmolzene Pulverpartikel zu erkennen sind. Ein Aufschmelzen der Pulverpartikel in der Bauebene ist partiell gegeben. Die Anbindung zwischen den einzelnen Schichten in Aufbaurichtung erfolgt jedoch kaum. Im selektiven Lasersinterprozess dauert es deutlich länger zwei in Schichten übereinander liegende Pulverpartikel zu beeinflussen, als zwei benachbarte Pulverpartikel in der gleichen Schicht [105]. Durch die verlängerte Zeit in Aufbaurichtung, können die Pulverpartikel Wärme abgeben, wodurch sie weniger gut miteinander verschmelzen [105]. In Abbildung 51 ist ersichtlich, dass der Bruch entlang der großen Fehlstelle im linken oberen Prüfkörperbereich sowie entlang der nicht aufgeschmolzenen Pulverpartikel initiiert. Für die liegend flach beziehungsweise liegend hochkant aufgebauten Zugprüfkörper stellen sich hingegen bei $0,21 \text{ J/mm}^3$ bereits Bauteilstrukturen nach Stufe 5 ein. Das vollständige Aufschmelzen der Pulverpartikel ist erfolgt. Eine Schichtstruktur ist nicht mehr erkennbar. Die Schichten sind miteinander verschmolzen und bilden eine dichte Bauteilstruktur. Es liegen vergleichsweise wenige Poren vor, die unregelmäßig über die gesamte Bruchfläche verteilt sind. Bei dem liegend flach gebauten Zugprüfkörper beginnt der Bruch duktil, jedoch mit sehr geringer plastischer Verformung, in der oberen rechten Bauteilecke. Im Fall des liegend hochkant gebauten Zugprüfkörpers erfolgt die Rissinitiation ebenfalls in der rechten oberen Bauteilecke, jedoch an einer größeren Fehlstelle. Ein ähnliches Verhalten bezüglich der sich einstellenden Bauteilstrukturen konnten auch Wegner [14], Ajoku et al. [237] und Wartzack et al. [231] in ihren Studien beobachten.

Mit Erhöhung des Energieeintrages auf $0,31 \text{ J/mm}^3$ nähern sich die mechanischen Kennwerte einander weiter an. So reduziert sich beispielsweise die Differenz in der Dehnung für die verschiedenen Aufbaurichtungen auf rund 17 %. Allerdings führt die Erhöhung des Energieeintrages generell zu einer Reduzierung der Dehnung für die Zugprüfkörper in liegender Aufbau-

richtung. Mit Erhöhung der Volumenenergiedichte auf $0,31 \text{ J/mm}^3$ ändert sich zudem das Erscheinungsbild der Bruchflächen erheblich (vgl. Abbildung 51). Es stellt sich eine Bauteilstruktur nach Stufe 5 mit Übergang zu Stufe 6 ein. Für alle drei Aufbaurichtungen ist das Material vollständig aufgeschmolzen, sodass eine ausgeprägte Schichtanbindung vorliegt. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen vermehrt große runde Poren als Zeichen für die beginnende Materialzersetzung. Für die liegend flach und liegend hochkant gefertigten Zugprüfkörper verschiebt sich der Bruchbeginn leicht vom Randbereich in Richtung Prüfkörperinneres. Abbildung 43 zeigte bereits, dass sich mit Zunahme der Volumenenergiedichte die Poren im Prüfkörperinneren häufen. Bei den stehend gefertigten Zugprüfkörpern tritt hingegen mit Erhöhung der Volumenenergiedichte intralaminare Versagen im Randbereich auf und nicht mehr entlang nicht aufgeschmolzener Pulverpartikel wie zuvor bei $0,21 \text{ J/mm}^3$.

Zusammenfassend zeigt sich, dass eine starke Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Orientierung des Prüfkörpers im Bauraum vorliegt. Die Prüfkörperorientierung „stehend“ weicht gravierend ab und zeigt in den Parametern Zugfestigkeit und Dehnung trotz Erhöhung der eingebrachten Volumenenergiedichte stets geringere Materialkennwerte im Vergleich zu den beiden anderen Orientierungen. Am kritischsten reagiert jedoch die Dehnung auf die Prüfkörperorientierung. Die höchste Duktilität wird für die Prüfkörper in der Bauraumorientierung „liegend flach“ erzielt. Dieser Prüfkörper benötigt die geringste Bauhöhe in z-Richtung (Aufbaurichtung). Durch die geringere Zeit in Aufbaurichtung, verlieren die einzelnen Schichten weniger an Wärme an das Pulverbett und können optimal miteinander verschmelzen. Zudem erhöht sich dadurch die Oberflächengüte der Bauteile, da weniger Pulverpartikel an den seitlichen Bauteilflächen anhaften können und der Treppenstufeneffekt geringer ausfällt. Schlussfolgernd ist für Bauteile im selektiven Lasersinterprozess die Prüfkörperorientierung „liegend flach“ vorzuziehen.

6.1.6.2 Einfluss der Pulverherstellung (kommerziell vs. kryogen gemahlen)

Das kryogen zu Pulver gemahlene Vestamid X7166 (vgl. Morphologie in Kapitel 6.1.1) wird entsprechend dem kommerziell erhältlichen PA 2210 FR mit den Lasersinterparametern aus Kapitel 5.3 im selektiven Lasersinterprozess zu Zugprüfkörpern verarbeitet. Aufgrund der scharfkantigen Partikelgeometrie und der damit verbundenen geringen Fließfähigkeit des durch kryogenes Mahlen hergestellten Pulvers aus Vestamid X7166, konnte die für die Gene-

rierung der Prüfkörper in der Orientierung „stehend“ notwendige Bauhöhe nicht erreicht werden. Die Prüfkörper in der Orientierung „liegend hochkant“ konnten ebenfalls nicht generiert werden. Aufgrund der geringen Fließfähigkeit des Pulvers kam es in Verbindung mit der Bauteillänge (Scanvektorenlänge) zum Verschieben der Schichten beim Pulverauftrag und damit zum Aufrollen der Schichten. Die nachfolgende Untersuchung bezieht sich daher nur auf die Prüfkörperorientierung „liegend flach“ (vgl. Kapitel 6.1.1). Der Vergleich der Zugeigenschaften des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 und des Benchmarks PA 2210 FR ist in Abbildung 52 aufgeführt.

Abbildung 52 zeigt zunächst den Einfluss auf den Elastizitätsmodul. Es ist erkennbar, dass der Elastizitätsmodul des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 von $0,21 \text{ J/mm}^3$ bis $0,35 \text{ J/mm}^3$ um 1,6 % sinkt und damit nahezu konstant über den untersuchten Volumenenergiedichtebereich bleibt. Für den Benchmark PA 2210 FR sinkt der Elastizitätsmodul vergleichsweise um 9,5 %. Dies zeigt, dass für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 für den Elastizitätsmodul ein stabiles Prozessfenster gefunden wurde. Im Vergleich dazu liegt das stabile Prozessfenster für den Benchmark niedriger und zwar zwischen $0,21 - 0,28 \text{ J/mm}^3$. Oberhalb dieses Bereiches beginnt sich das Material zu zersetzen wie zuvor in Kapitel 6.1.6.1 beschrieben. Dennoch liegt der Elastizitätsmodul des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 für den untersuchten Volumenenergiedichtebereich deutlich unterhalb des Benchmarks. Bei $0,21 \text{ J/mm}^3$ beträgt dieser Unterschied rund 14 % und bei $0,35 \text{ J/mm}^3$ noch rund 6,5 %.

Des Weiteren zeigt die Auswertung der Zugfestigkeit in Abbildung 52, dass dieser mechanische Kennwert für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 mit Erhöhung der Volumenenergiedichte auf $0,35 \text{ J/mm}^3$ um 9 % absinkt. Für den Benchmark sinkt die Zugfestigkeit sogar um rund 13 %. Der Unterschied zwischen den Zugfestigkeiten beider Materialien ist mit 22,6 % für $0,21 \text{ J/mm}^3$ und 18,6 % für $0,35 \text{ J/mm}^3$ anzugeben. Der Benchmark PA 2210 FR liegt damit deutlich oberhalb des kryogen gemahlenen Vestamid X7166.

Die Unterschiede setzen sich bei der Auswertung der Dehnung fort. Während die Dehnung von PA 2210 FR über den gewählten Volumenenergiedichtebereich stark schwankt, weist das kryogen gemahlene Vestamid X7166 ein nahezu konstantes Verhalten auf. Allerdings liegen die Werte auch hier wieder deutlich unterhalb des Benchmarks. Bei $0,21 \text{ J/mm}^3$ beträgt diese Differenz rund 52 %. Mit Erhöhung der Volumenenergiedichte auf $0,35 \text{ J/mm}^3$ beträgt dieser

Unterschied noch rund 40 %. Die geringe Dehnung lässt auf die vermehrte Ausbildung von spröden Sinterhälsen [96] zwischen den Polymerpartikeln schließen.

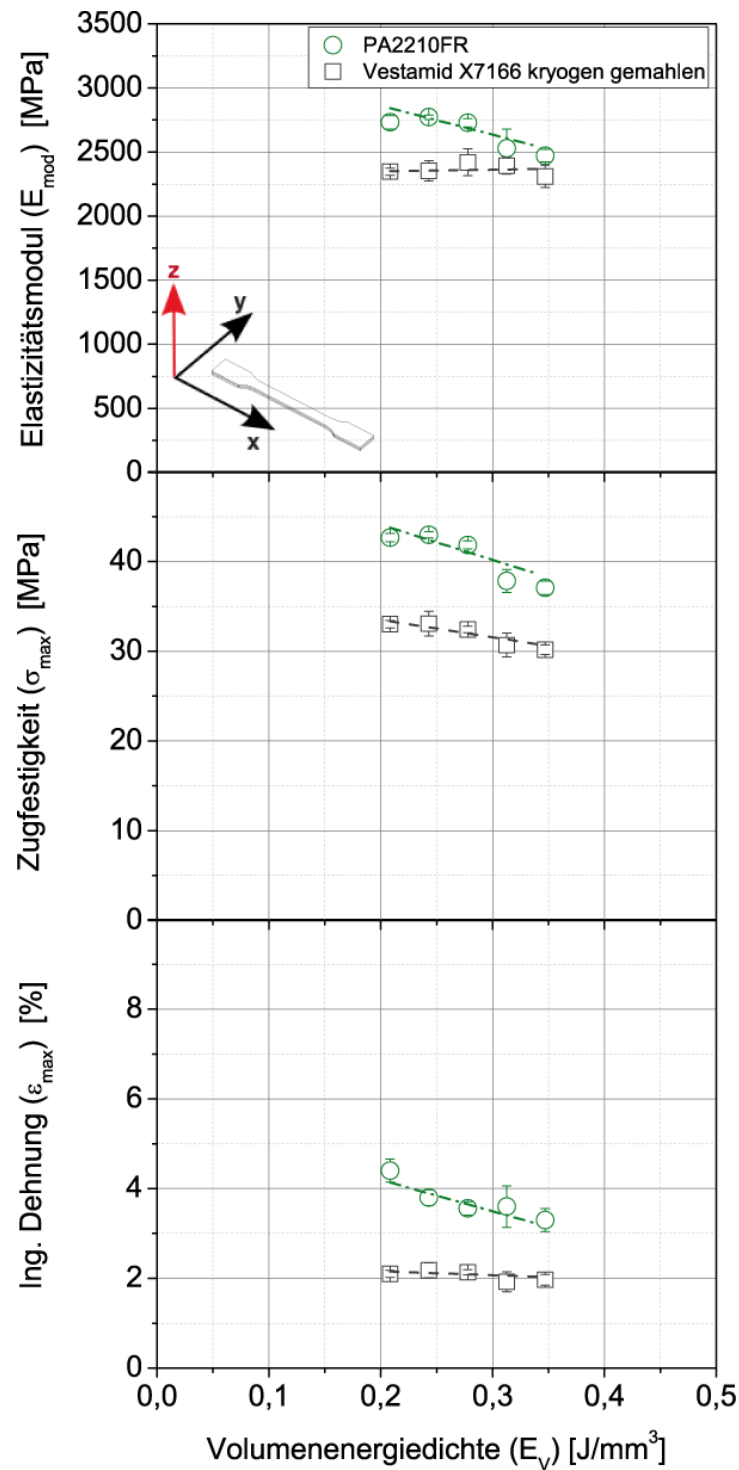


Abbildung 52 Einfluss des Pulverherstellungsverfahrens auf den Elastizitätsmodul, die Zugfestigkeit und das Dehnverhalten liegend flach selektiv lasergesinterter Zugprüfkörper aus PA 12 in Abhängigkeit von der Volumenenergiedichte.

Die geringe Duktilität der Zugprüfkörper aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166 spiegelt sich auch in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen in Abbildung 53 wider.

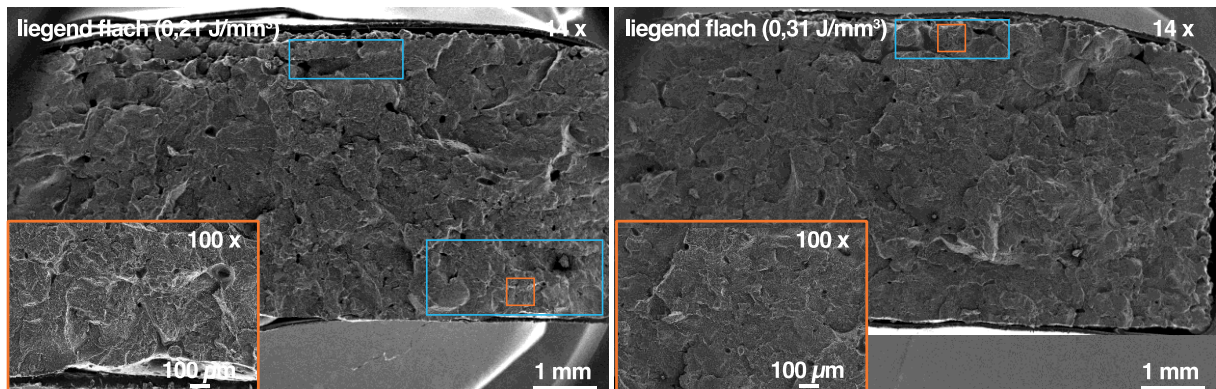


Abbildung 53 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen selektiv lasergesinteter Zugprüfkörper aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166 in Abhängigkeit der Volumenenergiedichte. Der Bereich des Bruchbeginns ist blau eingrahmt.

Darin zeigt sich, dass die Rissinitiierung an den Prüfkörperperrändern erfolgt. Die Detailaufnahmen deuten aufgrund der glatten Bruchoberfläche auf einen Sprödbbruch ohne plastische Verformung hin. Im Vergleich zum Benchmark weist das Material in der Bruchoberfläche auch bei höchster Volumenenergiedichte keine runden Zersetzungsporen auf. Dies lässt zunächst den Schluss zu, dass eine weitere Erhöhung der Volumenenergiedichte gegebenenfalls noch zu einer Duktilitätssteigerung führen könnte. Die Auswertungen in Kapitel 6.1.3 zeigen anhand der durchlichtmikroskopischen Aufnahme jedoch deutlich das Vorhandensein von Poren im Material. Diese sind jedoch vorwiegend auf die breite Partikelgrößenverteilung und damit verbundenen Prozessfehlern zurückzuführen. Einzelne Sinterschichten oder nicht aufgeschmolzene Pulverpartikel sind nicht zu erkennen. Dies zeigt, dass die höhere Wärmeleitfähigkeit den Wärmetransport im Pulverbett verbessert. Bei den Prüfkörpern aus dem kryogen gemahlenem Vestamid X7166 kann vermehrt das Anhaften loser Polymerpartikel aus dem Stützpulver beobachtet werden. In Abbildung 53 sind diese sehr unregelmäßigen Prüfkörperperränder mit angeschmolzenen Pulverpartikeln und Treppenstufen zu erkennen. Diese führen zu einer erhöhten Kerbwirkung und begünstigen das vorzeitige Versagen der Prüfkörper im Vergleich zum Benchmark. Eine weitere Erhöhung der Volumenenergiedichte würde daher voraussichtlich diesen Effekt verstärken.

6.1.7 4-Punkt-Biegeeigenschaften

Kapitel 6.1.6 behandelt die Biegeeigenschaften des kryogen gemahlten Vestamid X7166 im Vergleich zum kommerziell erhältlichen Lasersinterpulver PA 2210 FR. Die Ergebnisse der Biegemoduln, Biegespannungen und Biegedehnungen sind in Abbildung 54 dargestellt.

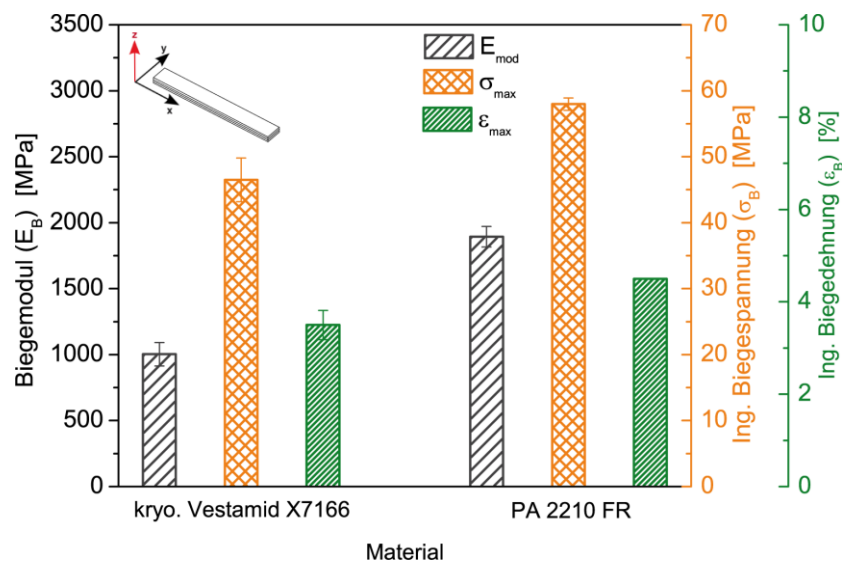


Abbildung 54 Vergleich der Biegemoduln, Biegespannung und Biegedehnung in Aufbaurichtung (z) von mit einer Volumenenergiedichte von $0,28 \text{ J/mm}^3$ selektiv lasergesinterten Biegeprüfkörpern aus PA 2210 FR mit Biegeprüfkörpern aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166.

Dabei kann festgestellt werden, dass das kommerzielle Material unter den in Kapitel 5.7.2 gewählten Parametern nicht unter Biegelast versagt, bevor ein Durchrutschen der Auflager auftritt. Die Versuche werden daher bei Erreichen einer Dehnung von 4,5 % abgebrochen.

Die Biegeprüfkörper aus dem kryogen gemahlenem Vestamid X7166 liegen in allen ausgewerteten mechanischen Kennwerten deutlich unterhalb denen aus PA 2210 FR. Der Biegemodul liegt rund 89 % unterhalb dem des Benchmarks. Für die Biegespannung ergibt sich ein Unterschied von 20 % und für die Biegedehnung von > 22 %. Ursache für die großen Unterschiede in den mechanischen Kennwerten ist die geringe interlaminare Schichtanbindung zwischen den einzelnen selektiv lasergesinterten Schichten sowie zwischen den einzelnen Pulverpartikeln des kryogen gemahlten Materials. Das Prozessfenster für die Verarbeitung des kryogen gemahlten Vestamid X7166 im selektiven Lasersinterprozess ist deutlich schmäler als für PA 2210 FR. In Kombination mit der schlechten Rieselfähigkeit spricht dies

dafür, dass sich dadurch in der Bauphase nur kurze Sinterhälse [96] zwischen den sehr großen Partikeln und zwischen den aufeinanderfolgenden Schichten ausbilden, die hohe Steifigkeit aufweisen und plastische Verformung verhindern.

6.1.8 Ermüdungseigenschaften

Zuvor wurde nur die statische Belastung selektiv lasergesinterter Prüfkörper untersucht. Da im späteren Einsatz Bauteile selten rein statisch belastet werden, sondern in der Regel dynamisch bzw. durch eine Überlagerung beider Belastungsfälle beansprucht werden, soll im folgenden Kapitel auf die dynamische Belastbarkeit eingegangen werden. Dazu wird die bruchmechanische Methode der Ermüdungsrisssausbreitung herangezogen. In Kapitel 6.1.6 konnte bereits unter statischer Beanspruchung ein Einfluss der Bauraumorientierung und ein damit verbundenes bevorzugtes Versagen entlang der Schichtstruktur identifiziert werden. Volumenelemente und Grenzschichten zeigten unter dieser Belastungsart unterschiedliches Deformationsvermögen auf. Im Folgenden soll daher untersucht werden, ob sich dieser Effekt unter dynamischer Belastung fortsetzt.

6.1.8.1 Einfluss der Bauraumorientierung und Kerborientierung

Aufgrund des laminaren Schichtaufbaus selektiv lasergesinterter Bauteile ist anzunehmen, dass sie besonders unter dynamischer Belastung sehr kerbempfindlich reagieren werden. Dieser Sachverhalt wird an CT-Prüfkörpern unterschiedlicher Bauraumorientierung und mit verschiedener Kerborientierung untersucht. Dabei werden liegend flache Prüfkörper mit Kerb senkrecht zur Schichtlage sowie stehend gefertigte Prüfkörper mit Kerb parallel beziehungsweise senkrecht zur Schichtlage unterschieden. Abbildung 55 zeigt den Spannungsintensitätsfaktor in Abhängigkeit von der Risssausbreitungsgeschwindigkeit. Die Kurven werden bezüglich der Spannungsintensitätsschwellwerte ΔK_{th} , unterhalb derer kein Rissfortschritt feststellbar ist, und den kritischen Spannungsintensitäten ΔK_{krit} ausgewertet. Die Werte sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Dem Ermüdungsrisssausbreitungsdiagramm ist, unabhängig vom Material, eine deutliche Kerbempfindlichkeit der lasergesinterter CT-Prüfkörper zu entnehmen. Für die stehend gefertigten Prüfkörper aus PA 2210 FR bzw. kryogen gemahlenem Vestamid X7166 mit Kerb parallel zur Schichtlage werden im Vergleich zu den beiden anderen Prüfkörpern geringere Werte der Spannungsintensitäten ΔK_{th} und ΔK_{krit} bei gleichen Risssausbreitungsgeschwindigkeiten erzielt. Der Rissfortschritt des stehend gebauten Prüfkörpers

mit Kerb parallel zur Schichtlage beginnt für PA 2210 FR bis zu 26 % früher und für Vestamid X7166 bis zu 23 % früher.

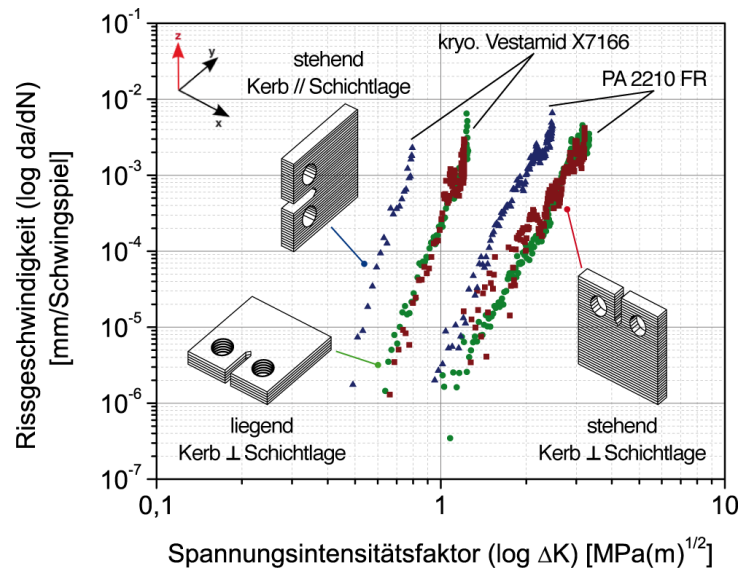


Abbildung 55 Einfluss der Aufbauorientierung und Kerborientierung auf die Ermüdungseigenschaften von mit einer Volumenenergiedichte von $0,28 \text{ J/mm}^3$ selektiv lasergesinterten CT-Prüfkörpern aus PA 2210 FR und kryogen gemahlenem Vestamid X7166.

Tabelle 16 Spannungsintensitätsschwellwerte ΔK_{th} und kritische Spannungsintensitäten ΔK_{krit} aus den Graphen in Abbildung 55.

Aufbauorientierung und Kerborientierung	Faktor	Kryo. Vestamid X7166	PA 2210 FR
liegend flach mit Kerb senkrecht zur Schichtlage	$\Delta K_{th \text{ LF}}$	0,64	1,03
	$\Delta K_{krit \text{ LF}}$	1,30	3,16
stehend mit Kerb senkrecht zur Schichtlage	$\Delta K_{th \text{ SS}}$	0,56	1,26
	$\Delta K_{krit \text{ SS}}$	1,21	3,21
stehend mit Kerb parallel zur Schichtlage	$\Delta K_{th \text{ SP}}$	0,49	0,95
	$\Delta K_{krit \text{ SP}}$	0,85	2,47

Für die kritischen Spannungsintensitäten ergeben sich, unabhängig vom Material, vergleichbare Abhängigkeiten von der Kerborientierung zur Schichtlage. Im Fall der stehend gebauten Prüfkörper mit Kerb parallel zur Schichtlage ist die Steigung der Kurve im Bereich der stabilen Rissausbreitung steiler, was auf eine geringere Zähigkeit dieses Prüfkörpertyps schließen

lässt. Der Riss breitet sich entlang der Schichtlage aus. Dabei ist jedoch nicht genau ersichtlich, ob die Rissausbreitung ausschließlich durch ein Volumenelement oder aber durch eine Grenzschicht erfolgt.

Im Gegensatz dazu zeigen, ebenfalls materialunabhängig, die liegend flach gebauten und die stehend gebauten Prüfkörpertypen mit Kerb senkrecht zur Schichtlage jeweils vergleichbare Materialverhalten. Die geringere Steigung in der zweiten Region lässt auf eine erhöhte Risszähigkeit schließen. Aufgrund der höheren Verformbarkeit kann das Material zusätzliche Dehnung aufnehmen und dadurch den effektiven Spannungsintensitätsfaktor herabsetzen. Damit liegen die Risszähigkeiten für diese beiden Prüfkörpertypen für PA 2210 FR rund 22 % und für Vestamid X7166 bis zu 35 % oberhalb des Prüfkörpers mit Kerb parallel zur Schichtlage.

Diese Ergebnisse lassen sich für PA 2210 FR mit den in Abbildung 56 und für Vestamid X7166 mit den in Abbildung 57 dargestellten Bruchflächen der stabilen Rissausbreitung der selektiv lasergesinterten CT-Prüfkörpern in den Bauraumorientierungen: liegend mit Kerb senkrecht zur Schichtlage, stehend mit Kerb senkrecht zur Schichtlage und stehend mit Kerb parallel zur Schichtlage stützen.

Zunächst zeichnen sich auf allen sechs Bruchflächen deutlich mikroskopisch kleine Rissnetzwerke, sogenannte Haarrisse (engl. crazes), ab. Für PA 2210 FR lassen sich beim stehend gebauten Prüfkörper mit Kerb parallel zur Schichtlage zudem nicht vollständig aufgeschmolzene Pulverpartikel in der Bruchoberfläche erkennen. Außerdem ist die Weißfärbung durch Haarrisse erst bei höheren Vergrößerungen ersichtlich. Das Phänomen der Haarrissbildung wurde auch von Salazar et al. [278] und Blattmeier et al. [130, 276] beschrieben. In allen drei Fällen sind die Bruchflächen, unabhängig vom Material, zudem relativ glatt und ohne starke plastische Verformungen, wodurch Rückschlüsse auf ein Versagen durch Sprödbbruch [278] geschlossen werden können.

Des Weiteren sind für PA 2210 FR in allen drei untersuchten Fällen in den Bruchflächen Flammschutzpartikel ersichtlich, welche sich von der Polymermatrix abgelöst haben. Daher ist von Rissablenkung durch die Flammschutzpartikel auszugehen. Salazar et al. [278] beobachteten in ihrer Studie anhand eines PA 12-Verbundwerkstoffes mit 25 Gew.% Glasfasern ein vergleichbares Verhalten.

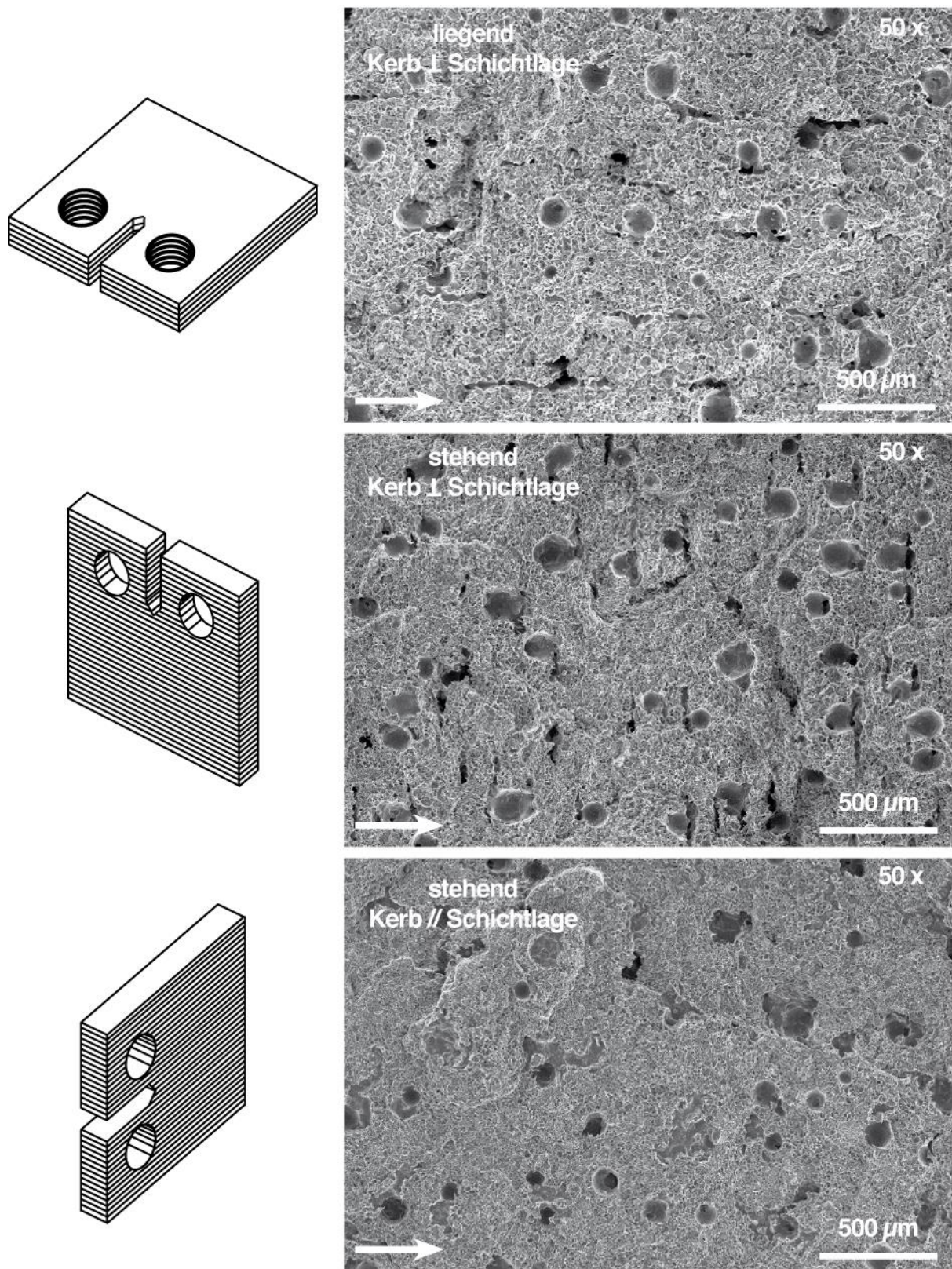


Abbildung 56 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen aus dem Ermüdungsrisssausbreitungsversuch an PA 2210 FR (Bereich des stabilen Risswachstums). Der Pfeil gibt die Rissfortschrittsrichtung an.

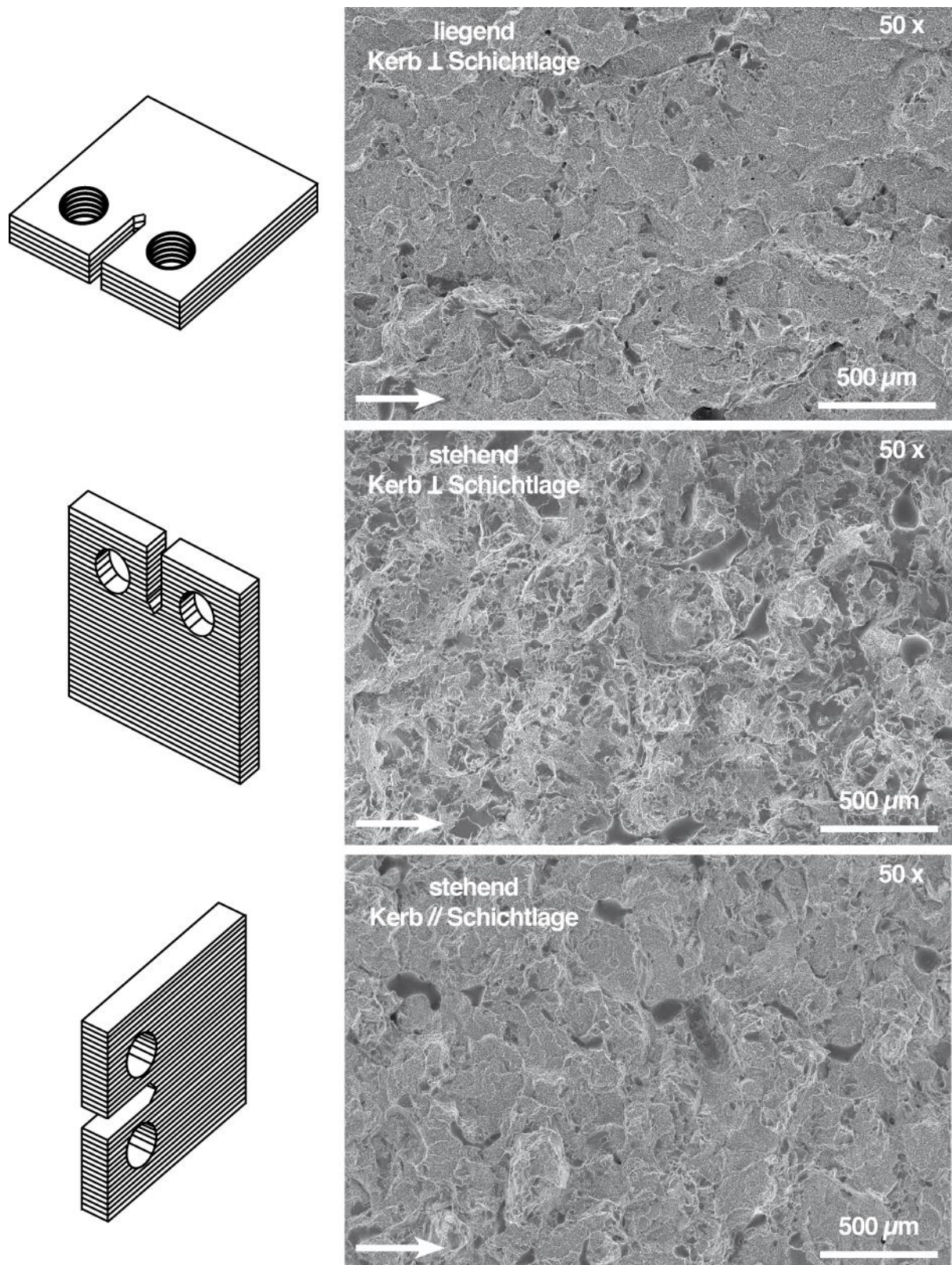


Abbildung 57 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen aus dem Ermüdungsrissausbreitungsversuch an Vestamid X7166 (Bereich des stabilen Risswachstums). Der Pfeil gibt die Rissfortschrittsrichtung an.

Weiter lässt sich erkennen, dass die CT-Prüfkörper mit Kerb senkrecht zur Schichtlage stärkere plastische Deformationen aufweisen als die Variante mit dem Kerb parallel zur Schichtlage. Im ersten Fall (liegend gebaut, Kerb senkrecht zur Schichtlage) durchläuft der Riss gleichzeitig mehrere Schichten. Wohingegen im zweiten Fall (stehend gebaut, Kerb senkrecht zur Schichtlage) der Spannungszustand an der Rissspitze nacheinander auf ein Volumenelement bzw. auf eine Grenzschicht trifft. In Kunststoffen kommt es unter schwingender Belastung zu mikroskopischen Verschiebungen von Polymerketten oder kristallinen Bereichen, wodurch sich Primärrisse bilden, die in Sekundärrisse übergehen können [323]. Primärrisse werden zudem durch Werkstoffinhomogenitäten, die lokale Steifigkeitsunterschiede aufweisen, wie Einschlüsse, Phasenunterschiede, unterschiedliche Kornorientierungen oder Poren, wie sie in den untersuchten Materialien und Prüfkörpern vorliegen, begünstigt [323]. Sind die Spannungskonzentrationen an Defekten zu hoch, so bilden sich an diesen häufig Sekundärrisse aus [323]. Abbildung 56 ist zu entnehmen, dass sowohl in Fall 1 als auch in Fall 2 entlang der Schichtübergänge, d. h. in den Grenzschichten, Sekundärrisse auftreten. Diese treten auch mehrfach in einer Grenzschicht auf, sind jedoch nicht durchgehend miteinander verbunden. Die Sekundärrisse sind im Fall 1 (liegend gebaut, Kerb senkrecht zur Schichtlage) parallel zum Primärriss orientiert. Im Fall 2 (stehend gebaut, Kerb senkrecht zur Schichtlage) verlaufen die Sekundärrisse jedoch senkrecht zur eigentlichen Rissausbreitung. In beiden Fällen wächst der Riss somit nicht kontinuierlich entlang einer Schichtebene, sondern setzt sich über verschiedene Schichtebenen [130] fort. Folglich liegen in den Volumenelementen andere lokale Spannungsgradienten vor als in den Grenzschichten. Das würde auch in allen drei Fällen das Streuen der Messwerte / Messpunkte erklären.

Für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 lassen sich in allen drei Fällen in den Bruchflächen keine Sekundärrisse beobachten (vgl. Abbildung 57). Dafür lassen sich in den Bruchflächen sehr große, nicht aufgeschmolzene Polymerpartikel erkennen, von denen einige gebrochen und andere noch unversehrt sind. Darüber hinaus streuen die Messwerte / Messpunkte weniger als für PA 2210 FR. Dies lässt den Schluss zu, dass sich für Vestamid X7166 die lokalen Spannungsgradienten in den Volumenelementen bzw. Grenzschichten nicht so stark unterscheiden wie für PA 2210 FR. Es liegt ein homogeneres Rissausbreitungsverhalten vor.

Im direkten Vergleich beider Materialien weist Vestamid X7166 für alle drei Prüfkörpertypen deutlich geringere Risszähigkeiten auf (vgl. Abbildung 55). Dies lässt sich sowohl an den steileren Verläufen der Kurven als auch an den geringeren Werten der Spannungsintensitäten ΔK_{th} und ΔK_{krit} bei gleichen Rissausbreitungsgeschwindigkeiten erkennen. Die Rissausbreitungen beginnen für alle drei Prüfkörpertypen deutlich früher als für PA 2210 FR. Der Unterschied ist jedoch zwischen den stehend gebauten Prüfkörpern mit Kerben senkrecht zu den Schichtlagen am deutlichsten. Das $\Delta K_{th,ss}$ liegt rund 56 % unterhalb des Wertes für PA 2210 FR. Für den stehend gebauten Prüfkörper mit Kerb parallel zur Schichtlage ergibt sich ein Unterschied von rund 48 % und für den liegend flach gebauten Prüfkörper von 38 %.

Vergleicht man hingegen die Risszähigkeiten beider Materialien, so werden diese Unterschiede noch signifikanter. Für die Prüfkörper mit Kerb senkrecht zur Schichtlage ergibt sich die Differenz zu rund 60 – 62 %. Der deutlichste Unterschied ist jedoch für den stehend gebauten Prüfkörper mit Riss parallel zur Schichtlage zu verzeichnen. In diesem Fall liegt die Risszähigkeit des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 ganze 68 % unterhalb des erreichten Wertes für PA 2210 FR.

Die Abweichungen im mechanischen Verhalten beider Materialien werden unter dynamischer Belastung besonders hervorgehoben. Die plastische Verformung des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 ist aufgrund der porösen Bauteilstruktur (vgl. Abbildung 43), der geringen Anbindungen zwischen den Partikeln und damit zwischen den Schichten drastisch reduziert. Dies zeigte sich auch schon bei der Untersuchung der Biegeeigenschaften in Kapitel 6.1.7.

Trotz der Unterschiede zwischen den Materialien, zeigen beide die gleiche Reaktion auf den Einflussparameter Bauraumorientierung auf. Der stehend gebaute Prüfkörper mit Kerb parallel zur Schichtlage weist die geringste Risszähigkeit auf. Verläuft der Kerb parallel zur Schichtlage, so muss sich der Riss nur über eine geringe Menge von Schichten ausbreiten. Der Prüfkörper mit Kerb parallel zur Schichtlage wird regelrecht entlang der Schichten gespalten. Der Widerstand gegen Rissausbreitung ist deutlich geringer. Die Anzahl der Schichten [130], die der Riss durchlaufen muss, hat somit Einfluss auf die Rissausbreitung und damit auf die Risszähigkeit.

Die stehend gebauten Prüfkörper mit Kerb senkrecht zur Schichtlage sowie die liegend gebauten Prüfkörper mit Kerb senkrecht zur Schichtlage weisen sehr dicht beieinanderliegende

ΔK_{th} und ΔK_{krit} auf. Dennoch kann für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 der liegend flach gebaute Prüfkörper mit Kerb senkrecht zur Schichtlage als der Prüfkörper mit der höchsten Risszähigkeit identifiziert werden. Daraus lässt sich, vergleichbar zur Studie von Blattmeier [130], schlussfolgern, dass wenn der Spannungszustand einer Rissspitze gleichzeitig auf mehrere Schichtlagen einwirkt, die selektiv lasergesinterte Schichtstruktur einen höheren Widerstand gegen Rissausbreitung aufweist. Für den Benchmark PA 2210 FR stellt sich jedoch ein anderes Verhalten dar. Im Rahmen dieser Arbeit kann für dieses Material der stehend gebaute Prüfkörper mit Kerb senkrecht zur Schichtlage als derjenige Prüfkörper mit der höchsten Risszähigkeit identifiziert werden, obwohl der Riss nacheinander Volumenelemente und Grenzschichten durchläuft. Die auftretenden Sekundärrisse nehmen jedoch Dehnung auf und reduzieren somit die Spannungen im Material im Vergleich zu einem CT-Prüfkörper ohne Sekundärrisse. Dadurch reduziert sich die Spannungsintensität an der Hauptrissspitze und die gemessene Risszähigkeit des Materials nimmt zu. Dieser Effekt verstärkt sich, wenn die Sekundärrisse nicht zur Rissausbreitung beitragen, d. h., wenn sie z. B. strukturell bedingt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Hauptrisses erfolgen, wie es für Fall 2 zutrifft.

Die Grenzschichten sind anhand der Auswertungen jedoch lokal als Schwachstellen [83, 227, 228] im Material zu deuten, da dort augenscheinlich das Material zuerst versagt. Die Grenzschicht scheint sensibler für die Rissentstehung zu sein als die Volumenelemente. Allerdings sind die Sekundärrisse in den Grenzschichten nicht kritisch und verlaufen langsamer als der Hauptriss, wodurch es ihnen möglich ist die Risszähigkeit zu verbessern.

6.2 Charakterisierung kupfergefülltes Polyamid 12

Zur Einbindung beider Materialien in die Fertigung laseraktivierbarer, dreidimensionaler Schaltungsträger im selektiven Lasersinterprozess, werden die Pulver mit Kupferpartikeln additiviert. Die Kupferpartikel dienen dabei nach Freilegung / Aktivierung durch den Laser als Wachstumskeime für eine selektive Metallisierung.

6.2.1 Bauteilmorphologie

Um Rückschlüsse auf den Mechanismus der Laseraktivierung und damit auf die Qualität einer potenziellen Metallisierung ziehen zu können sowie als Basis für die mechanischen Untersuchungen, wird zunächst die Verteilung der Kupferpartikel in der Polymermatrix anhand in

Abbildung 58 dargestellter computertomographischer Aufnahmen von Teilvolumina von Prüfkörpern aus PA 2210 FR-Kupfer-Verbunden untersucht. Der Verbund mit Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm kann mit dem verwendeten Mikro-Computertomographen Skyscan 1072-100kV s/n 85 der Firma Bruker microCT (Billerica, Massachusetts, USA) jedoch nicht dargestellt werden. Die maximale Auflösung bei 120-facher Vergrößerung beträgt 2,34 μm und die kleinste Partikelgröße, die detektiert werden kann ist 10 μm .

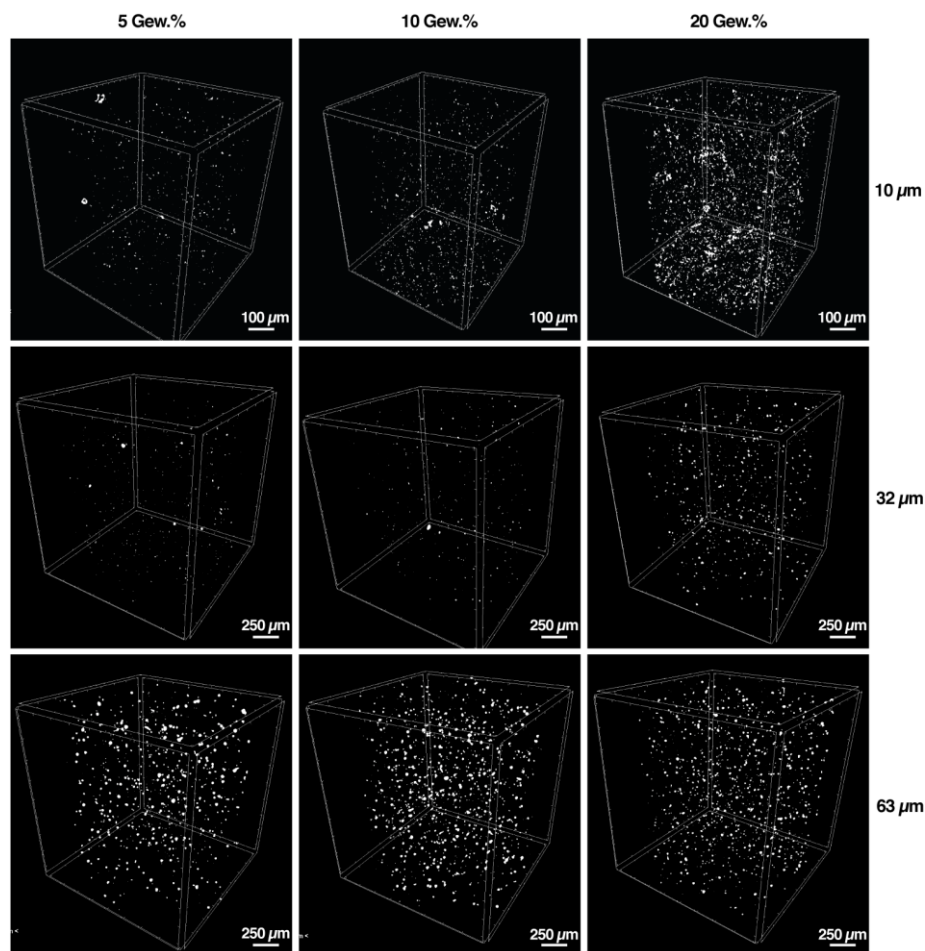


Abbildung 58 Computertomographische Aufnahmen von Teilvolumina von liegend flach selektiv lasergesinterten Prüfkörpern aus PA 2210 FR-Kupfer-Verbunden. Die Prüfkörper wurden mit einer Volumenenergiedichte von 0,28 J/mm³ selektiv lasergesintert.

Die Kupferpartikelgröße 10 μm liegt ab einem Füllstoffgehalt von 20 Gew.% in ausreichend hoher Partikelanzahl vor, sodass sich die Partikel berühren bzw. der Abstand zwischen zwei benachbarten Partikeln gering genug ist, um z. B. Wärmeleitpfade im Volumen auszubilden. Wärmeleitungs- und Wärmespreizungseffekte könnten somit die Prozessführung während des

selektiven Lasersinterprozesses beeinflussen. Für die Kupferpartikelgröße $32\text{ }\mu\text{m}$ ist für keinen der untersuchten Füllstoffgehalte eine Netzwerkbildung ersichtlich. Die Partikel liegen dafür zu weit auseinander. In der Darstellung der Teilvolumina des PA 2210 FR-Kupfer-Verbundes mit der Kupferpartikelgröße $63\text{ }\mu\text{m}$ ist zu berücksichtigen, dass in den Teilvolumina ein Mix aus Flammschutz und Kupferpartikeln zu erkennen ist. Beide weisen eine Partikel- bzw. Agglomeratgröße von circa $63\text{ }\mu\text{m}$ auf und sind damit schwerer voneinander zu differenzieren.

In Verbindung mit den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 72 kann jedoch die gewonnene Erkenntnis, dass sich für die Kupferpartikelgröße $32\text{ }\mu\text{m}$ keine Wärmeleitpfade ausbilden, auf die Kupferpartikelgröße $63\text{ }\mu\text{m}$ übertragen werden. Folglich kann durch das Ergebnis für die Kupferpartikelgröße $10\text{ }\mu\text{m}$ auch davon ausgegangen werden, dass die Kupferpartikelgröße $5\text{ }\mu\text{m}$ ebenfalls in ausreichend hoher Anzahl vorliegt, um z. B. Wärmeleitpfade auszubilden. In Abbildung 59 sind daher als Beispiel lichtmikroskopische Auflichtaufnahmen eines selektiv lasergesinterten Zugprüfkörpers (liegend flach, $0,28\text{ J/mm}^3$) aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5\text{ }\mu\text{m}$ dargestellt.

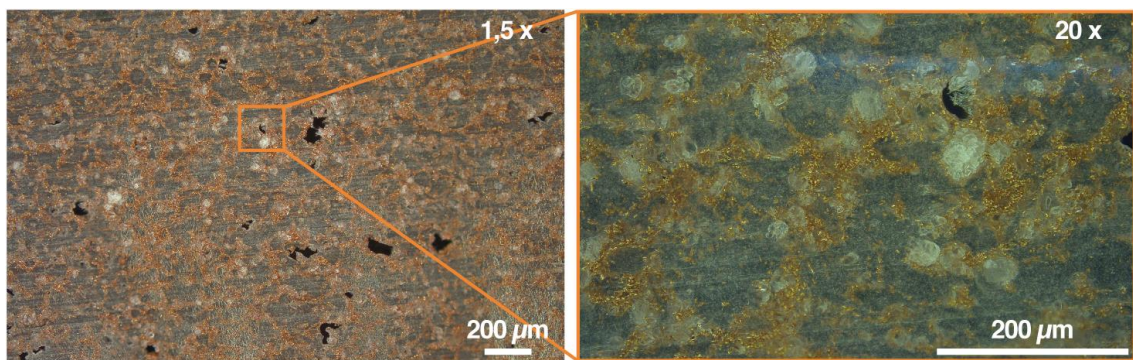


Abbildung 59 Lichtmikroskopische Auflichtaufnahmen (Modus: Dunkelfeld) selektiv lasergesinterten Prüfkörper aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver der Partikelgröße $5\text{ }\mu\text{m}$. Der Prüfkörper wurde mit einer Volumenenergiedichte von $0,28\text{ J/mm}^3$ gefertigt.

Anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen ist zunächst eine gleichmäßige Verteilung der Kupferpartikel in der Polymermatrix zu erkennen. Bei näherer Betrachtung sind die Kupferpartikel auf den Oberflächen der Kunststoffpartikel in Agglomeraten angeordnet. Dies kann auf das Pulvermischungsverfahren zurückgeführt werden, bei dem das PA 2210 FR-Pulver im Taumelmischer mit dem Kupferpulver vermischt wird. Trotz Aufschmelzen der Kunststoff-

partikel im selektiven Lasersinterprozess migrieren die Kupferpartikel kaum in das Innere der Kunststoffpartikel. Da beim selektiven Lasersintern kein Vermischen der Einzelkomponenten wie im Compoundierprozess auftritt, sondern ein schichtweises Auftragen der Pulvermischung mit anschließendem Aufschmelzen durch den Energieeintrag des Lasers, verbleiben die Kupferpartikel aufgrund der Oberflächenspannung auf der Kunststoffpartikeloberfläche. Die Kupferpartikel könnten dadurch nach der Konsolidierung mehr oder weniger dichte Kupferleitpfade [68] entlang der Kunststoffpartikel ausbilden und dadurch z. B. die Bauteilstruktur beeinflussen. In Abbildung 60 ist daher exemplarisch eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnitts des Querschnitts eines Zugprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm dargestellt.

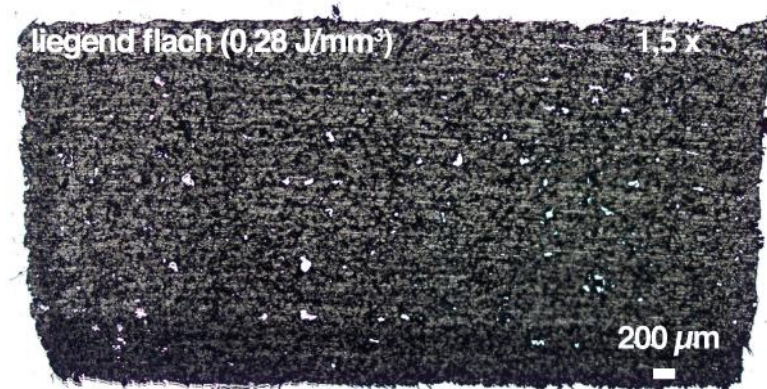


Abbildung 60 Lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnitts des Querschnitts eines selektiv lasergesinterten Zugprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm . Der Prüfkörper wurde mit einer Volumenenergiedichte von 0,28 J/mm^3 liegend flach gefertigt.

Die Bauteilstruktur ist kompakt und weist nur wenige Poren auf. Dies würde für einen positiven Effekt der Ausbildung von Kupferleitpfaden auf die resultierende Bauteilstruktur sprechen. In den folgenden Kapiteln wird daher der Einfluss der Kupferpartikel auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften von PA 2210 FR und Vestamid X7166 detaillierter untersucht.

6.2.2 Thermische Eigenschaften

6.2.2.1 Wärmeleitfähigkeit

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Kupferpartikel auf die Wärmeleitfähigkeit selektiv lasergesinterter Prüfkörper aus Polyamid 12-Kupfer-Verbunden untersucht. Dies beinhaltet sowohl den Einfluss des Füllstoffgehalts als auch den Einfluss der Partikelgröße. In Abbildung 61 sind die integralen Wärmeleitfähigkeiten der verschiedenen PA 2210 FR-Kupfer-Verbunde in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts und der Kupferpartikelgröße über den untersuchten Temperaturbereich von 20 – 80 °C aufgetragen.

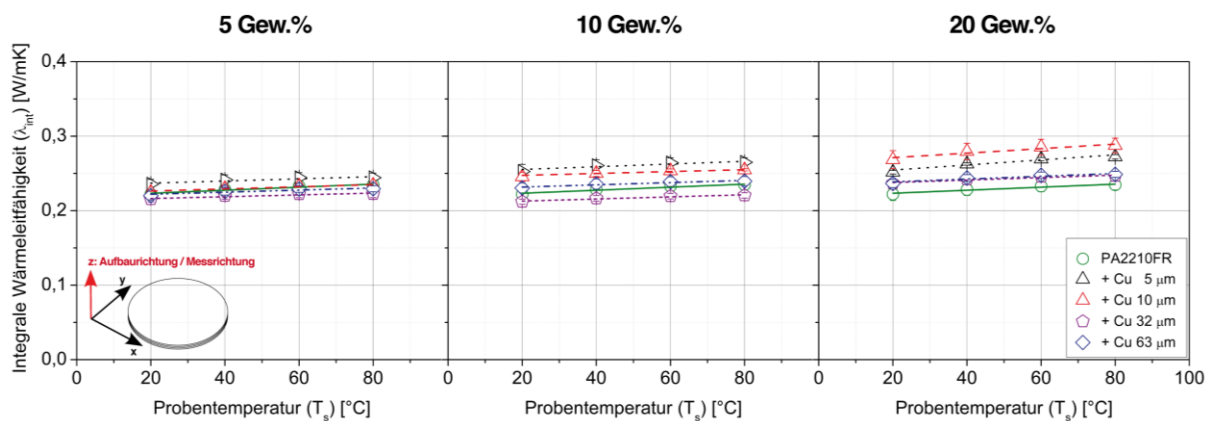


Abbildung 61 Integrale Wärmeleitfähigkeiten von selektiv lasergesinterten Prüfkörpern aus PA 2210 FR-Kupfer-Verbunden in Abhängigkeit von der Temperatur, des Füllstoffgehalts und der Partikelgröße. Die Prüfkörper wurden mit einer Volumenenergiedichte von 0,28 J/mm³ gefertigt.

In Abbildung 61 ist zu erkennen, dass die Wärmeleitfähigkeit selektiv lasergesinteter Materialien, hier von PA 2210 FR, bereits durch Hinzugabe von 5 Gew.% Kupferpulver leicht erhöht werden kann. Der deutlichste Einfluss ist dabei für die Kupferpulver in den Partikelgrößen 5 μm und 10 μm bei 20 Gew.% festzustellen. So erhöht sich bereits bei Raumtemperatur mit Hinzufügen von 20 Gew.% Kupferpulver tendenziell die Wärmeleitfähigkeit von PA 2210 FR um rund 12 % für die Partikelgröße 5 μm und sogar um rund 19 % für die Partikelgröße 10 μm. Zurückzuführen ist dies auf die Ausbildung von Wärmeleitpfaden, wie bereits anhand Abbildung 59 am Beispiel der Partikelgröße 5 μm aufgezeigt werden konnte. Weiter ist ersichtlich, dass die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten der Prüfkörper schwanken. So liegt beispielsweise, ebenfalls bei Raumtemperatur, die Wärmeleitfähigkeit des Prüfkör-

pers mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5\text{ }\mu\text{m}$ leicht unterhalb derer des Prüfkörpers aus PA 2210 FR mit 10 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5\text{ }\mu\text{m}$. Die Ursache dafür sind Verschlechterungen / Abweichungen in der Verarbeitbarkeit der Pulver-Verbunde in Abhängigkeit von der Füllstoffgröße, Füllstoffgeometrie und dem Füllstoffgehalt, wodurch die Prozessstabilität beeinflusst wird. Als Folge kann vermehrtes Aufrollen (Curling-Effekt) der selektiv lasergesinterten Schichten festgestellt werden. Dadurch kommt es während des selektiven Lasersinterprozesses vermehrt zu Baufehlern wie z. B. Lufteinschlüssen. Diese behindern anschließend deutlich den Wärmefluss im Prüfkörper, sodass es bei hohen Füllstoffgehalten zu Abweichungen kommen kann. Ein vergleichbarer Effekt ergibt sich für die Partikelgrößen $32\text{ }\mu\text{m}$ und $63\text{ }\mu\text{m}$. Beide Partikelgrößen erhöhen die Wärmeleitfähigkeit von PA 2210 FR maximal um rund 8 %. Abbildung 58 zeigt, dass diese Kupferpartikelgrößen auch bei 20 Gew.% keine Kupferleitpfade ausbilden.

Der Einfluss des Kupfergehalts auf die integrale Wärmeleitfähigkeit des kryogen gemahlten Vestamid X7166 ist in Abbildung 62 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

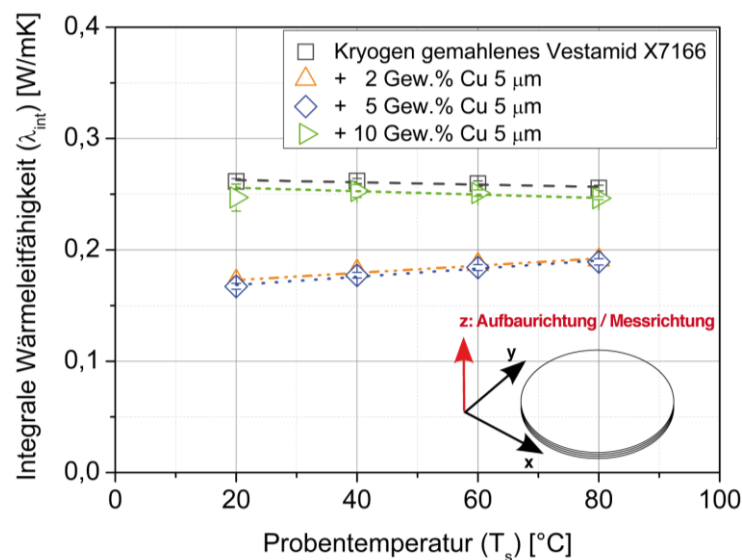


Abbildung 62 Integrale Wärmeleitfähigkeiten von selektiv lasergesinterten Prüfkörpern aus Vestamid X7166-Kupfer-Verbunden in Abhängigkeit von der Temperatur und des Füllstoffgehalts. Die Kupferpartikelgröße beträgt $5\text{ }\mu\text{m}$. Die Prüfkörper wurden mit einer Volumenenergiedichte von $0,28\text{ J/mm}^3$ gefertigt.

Aufgrund der schlechten Verarbeitbarkeit der Verbunde aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166 und Kupferpulver in den Partikelgrößen 10, 32 und $63\text{ }\mu\text{m}$, konnten aus diesen

Polyamid-Kupfer-Verbunden keine qualitativ ausreichenden Prüfkörper hergestellt werden. Der Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Wärmeleitfähigkeit wird daher nur exemplarisch anhand der Partikelgröße 5 μm diskutiert. Dies gilt auch für alle weiteren Untersuchungen.

Dabei ist zu erkennen, dass bereits bei Raumtemperatur die ursprünglich hohe Wärmeleitfähigkeit des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 durch Hinzugabe von 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm um rund 35 % sinkt. Durch Erhöhung des Füllstoffgehalts auf 5 Gew.% kann kein weiterer Effekt festgestellt werden. Die integrale Wärmeleitfähigkeit pendelt sich auf $\lambda_{\text{int}} = 0,17 \pm 0,01 \text{ W/mK}$ ein. Ein Grund für diesen drastischen Verlust ist die schwierige Verarbeitung der Vestamid X7166-Kupfer-Verbunde. Aufgrund der schlechteren Rieselfähigkeit wird der schichtweise Materialauftrag erschwert, wodurch besonders bei den Verbunden auf Basis des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 vermehrt Prozessfehler wie Lufteinschlüsse auftreten. Dadurch wird in den Vestamid X7166-Kupfer-Verbunden die Bildung kontinuierlicher Kupferleitpfade, welche die Wärmeleitfähigkeit positiv beeinflussen könnten, erschwert. Zudem wurde das Kupferpulver im Compoundierprozess homogen in das Polymer eingemischt und liegt daher isoliert in der Polymermatrix vor. Durch den kryogenen Mahlprozess werden die Kupferpartikel nur bedingt beim Zerkleinern des Granulats freigelegt. Ein Verdünnen dieses Compounds auf die Konzentrationen 2 und 5 Gew.% erschwert anschließend zusätzlich die Ausbildung von Kupferleitpfaden. Dies wird in Abbildung 62 widerspiegelt. Die höchste Wärmeleitfähigkeit für die Vestamid X7166-Kupfer-Verbunde wird für den Füllstoffgehalt von 10 Gew.% erzielt. Allerdings liegt auch diese über den gesamten Temperaturverlauf unterhalb der Werte des Reinmaterials. Dies spricht in diesem Fall für den von Lanzl et al. [142] beobachteten Effekt, dass sich die Wärmeleitfähigkeit selektiv lasergesinterter Prüfkörper trotz Hinzugabe von Füllstoffen nicht erhöht, wenn die wärmeleitfähigen Partikel durch die Polymermatrix eingekapselt und dadurch voneinander isoliert sind. Darüber hinaus wird die Bildung von Kupferleitpfaden durch die breite Partikelgrößenverteilung der kryogen gemahlenen Materialien weiter erschwert. Das Kupferpulver liegt in einer Polymermatrix eingebundenen Form in gleicher Partikelgrößenverteilung wie das ungefüllte, kryogen gemahlene Vestamid X7166 vor. Anders als bei den Verbunden auf Basis von PA 2210 FR kann das Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm dadurch beim Einmischen keine Hohlräume zwischen Polymerpartikeln einnehmen. Auch dadurch bilden sich beim Pulverauftragen vermehrt Lufteinschlüsse aus, welche die Wärmeleitung und Wärmespreizung im Prüfkörper zusätzlich erschweren.

Zusammenfassend ist davon auszugehen, dass die veränderte Wärmeleitfähigkeit der Polyamid-Kupfer-Verbunde zu einem veränderten Wärmetransport [70] während des selektiven Lasersinterprozesses führen wird. So kann die Wärmeleitfähigkeit die Ausbildung des Schmelzebades [70] beeinflussen und die eingebrachte thermische Energie ggf. in tiefere Schichten [70] weiterleiten. Der Energieeintrag in das Pulverbett erfolgt lokal [142] durch den Laser. Dieser lokale Energieeintrag kann auch durch eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit gestreut werden. Im Folgenden wird daher die spezifische Wärmekapazität der Polyamid-Kupfer-Verbunde untersucht.

6.2.2.2 Spezifische Wärmekapazität

Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Kupfer (400 W/mK [315]) im Vergleich zur Polymermatrix wird ein Einfluss von Kupferpulver auf die spezifische Wärmekapazität erwartet. In Abbildung 63 ist zunächst die spezifische Wärmekapazität von PA 2210 FR in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt und der Kupferpartikelgröße über den Temperaturbereich von 0 bis 160 °C dargestellt. Der Einfluss der Kupferpartikelgröße 5 µm auf die spezifische Wärmekapazität von Vestamid X7166 ist in Abbildung 64 aufgeführt.

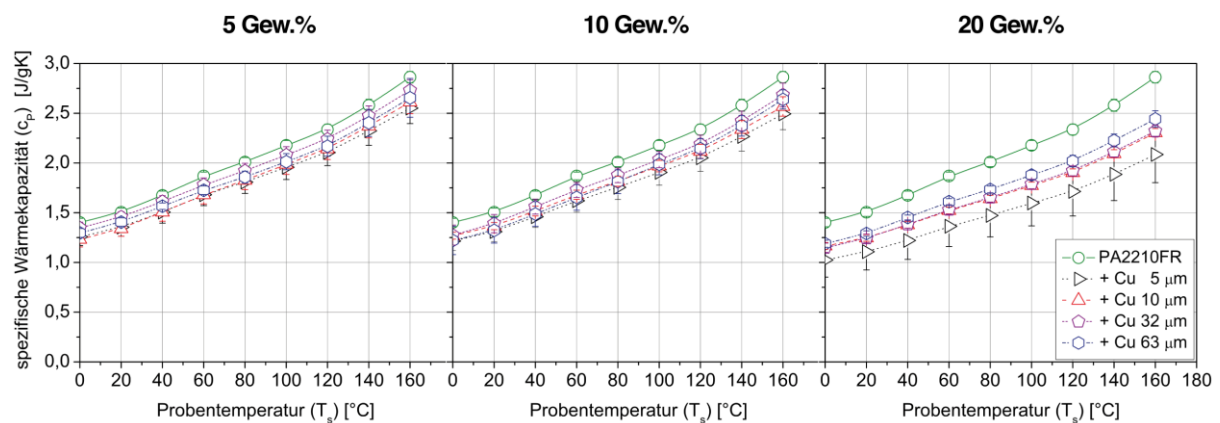


Abbildung 63 Spezifische Wärmekapazitäten von PA 2210 FR-Kupfer-Verbunden in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts, der Partikelgröße und der Temperatur.

Es ist ersichtlich, dass die spezifische Wärmekapazität durch Hinzugabe von Kupferpulver sinkt. Dieser Effekt verstärkt sich mit Erhöhung des Füllstoffgehalts. Je höher der Kupfergehalt, desto besser die Wärmeleitung. Als Folge kann weniger Wärme im Material gespeichert werden. Für Vestamid X7166 ist dieser Effekt jedoch nicht so deutlich wie für PA 2210 FR.

Zudem wird ein Einfluss der Kupferpartikelgröße beobachtet. Dabei wird der größte Effekt auf die spezifische Wärmekapazität von PA 2210 FR durch das Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm erzielt. Dieser Einfluss wurde von Lanzl et al. [142] jedoch nicht beobachtet, obwohl die Kupferflakes (44 μm) und das Kupferpulver (28 μm) verschiedene Partikelgrößen aufwiesen. Unter Berücksichtigung der Theorie von Hilarius et al. [62], dass sich bei geringer Partikelgröße die Anzahl der Partikel im betrachteten Volumen erhöht, ist ein Einfluss der Kupferpartikelgröße jedoch sehr wahrscheinlich. Dadurch verringert sich einerseits der mittlere Abstand [62] zwischen den einzelnen Partikeln, andererseits erhöht sich die Gesamtoberfläche [62] aller Partikel und damit die für Wechselwirkungen zur Verfügung stehenden Grenzflächen [62].

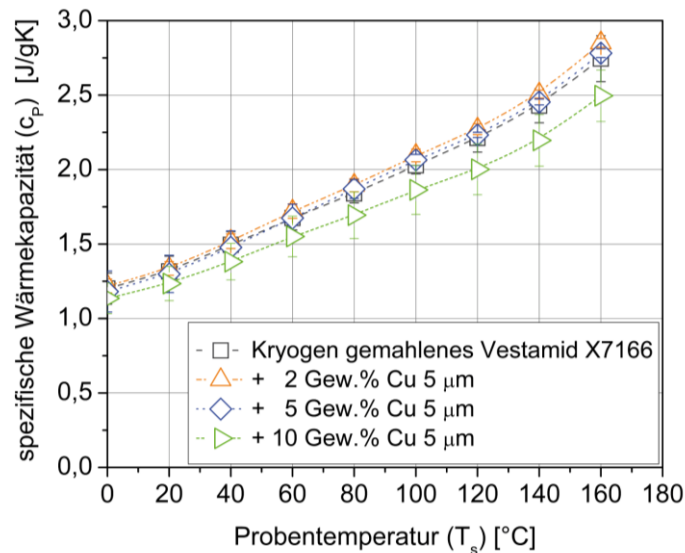


Abbildung 64 Spezifische Wärmekapazitäten von Vestamid X7166-Kupfer-Verbunden mit Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts und der Temperatur.

Zusammenfassend lassen die Untersuchungen erkennen, dass die Polyamid-Kupfer-Verbunde besonders bei hohen Füllstoffgehalten einen geringeren Energieeintrag in das Material benötigen um aufzuschmelzen. Folglich könnten sie in der Theorie bereits bei geringerer Volumenenergiedichte eine kompaktere Struktur ausbilden als ihr ungefülltes Pendant. Im Folgenden werden daher die resultierenden mechanischen Eigenschaften selektiv lasergesinterter Prüfkörper aus Polyamid-Kupfer-Verbunden detailliert betrachtet.

6.2.3 Zugeigenschaften

6.2.3.1 Polyamid-Kupfer-Verbunde auf Basis von PA 2210 FR

Das Additivieren des PA 2210 FR mit Kupferpulver hat das Ziel die Laseraktivierung und damit die Laserstrukturierung des Materials zu ermöglichen, um es für die Anwendung als dreidimensionalen Schaltungsträger einsetzen zu können. Dabei soll das Kupferpulver jedoch die mechanischen Kennwerte des Materials möglichst nicht negativ beeinflussen. Zur Beurteilung der mechanischen Eigenschaften werden statische Zugversuche nach DIN EN ISO 527-1 [279] (vgl. Kapitel 5.7.1) durchgeführt. Die Messkurven werden hinsichtlich ihrer Elastizitätsmoduln, Zugfestigkeiten und Dehnungen in Abhängigkeit der Volumenenergiedichte, des Füllstoffgehalts und der Kupferpartikelgröße ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 65 zusammengefasst.

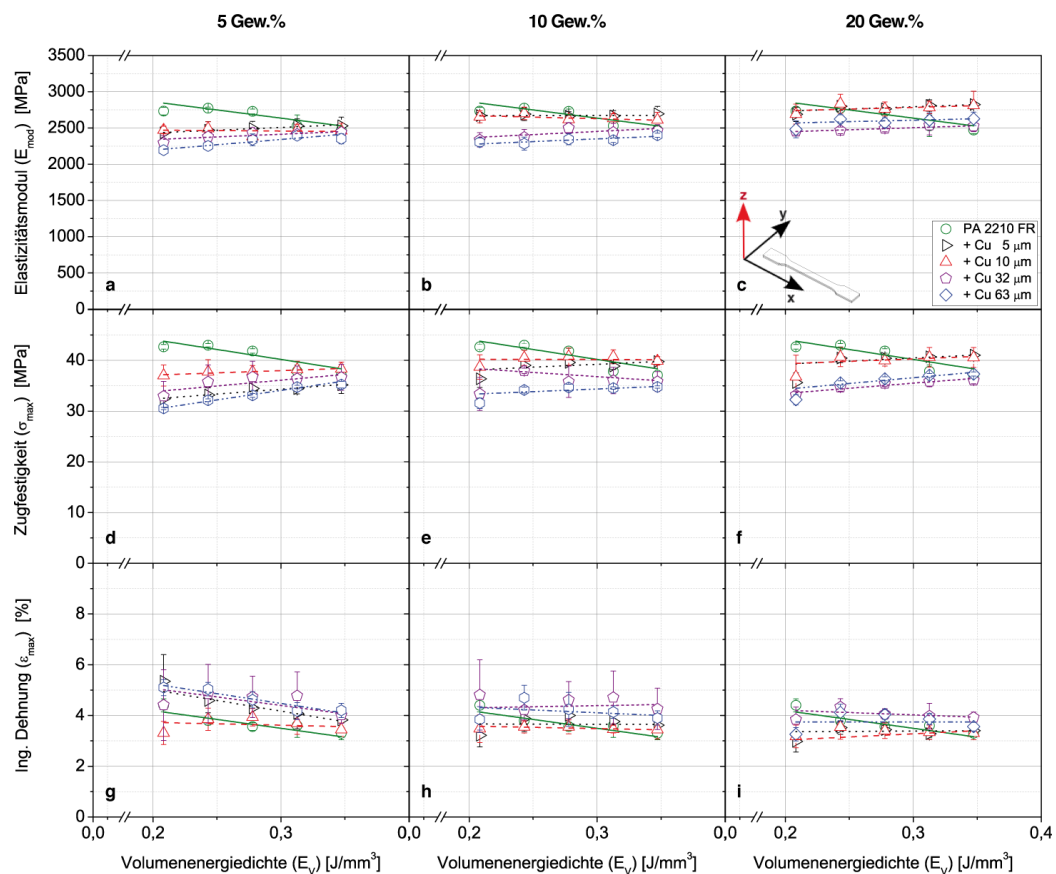


Abbildung 65 Einfluss der Volumenenergiedichte (E_v), des Füllstoffgehalts (5, 10 und 20 Gew.%) und der Kupferpartikelgröße (5, 10, 32 und 63 μm) auf den Elastizitätsmodul (E_{mod}), die Zugfestigkeit (σ_{max}) und die Dehnung (ϵ_{max}) selektiv lasergesinterter Zugprüfkörper (liegend flach) aus PA 2210 FR-Kupfer-Verbunden.

Darin lässt sich erkennen, dass anders als bei reinem PA 2210 FR, welches mit Zunahme der Volumenenergiedichte leicht in seinen mechanischen Eigenschaften abfällt (vgl. Abbildung 65 a, d, g), sich die Eigenschaften der PA 2210 FR-Kupfer-Verbunde weitestgehend konstant verhalten.

In Abbildung 66 ist deutlich zu erkennen, dass sich für die Kupferpartikelgröße 5 μm bei identischer Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ mit Zunahme des Kupfergehalts eine kompaktere Struktur ausbildet. Während der Verbund mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm im Vergleich zum ungefüllten PA 2210 FR vermehrt runde Poren ausbildet, weist der Verbund mit 20 Gew.% deutlich weniger Poren auf. Dies kann auch für die Partikelgröße 10 μm in Abbildung 67 beobachtet werden.

Für die Kupferpartikelgrößen 32 und 63 μm kann dieser Effekt in Abbildung 68 bzw. Abbildung 69 nicht beobachtet werden. Unabhängig vom Füllstoffgehalt und der Volumenenergiedichte bilden sich im Vergleich zum ungefüllten PA 2210 FR vermehrt Zersetzungsporen [217, 226] in den Bruchflächen aus.

Aus dem Stand der Technik (vgl. Kapitel 2.4.2.2) ist bereits bekannt, dass Polymerpulver und Metallpulver unterschiedlich auf Laserstrahlung reagieren. Da ein Pulver-Verbund vorliegt, in dem Polymer- und Metallpartikel gleichzeitig und unter identischen Bedingungen dem Kohlenstoffdioxidlaser (CO_2 -Laser) ausgesetzt werden, sind Wechselwirkungen / Symbioseeffekte zwischen Polymer- und Metallpartikeln naheliegend. Kupfer hat unter Einwirkung von CO_2 -Laserstrahlung nur einen geringen Absorptionsgrad (26 %) [136, 209], sodass der Großteil der Laserstrahlung transmittiert und reflektiert wird. Polyamid 12 weist hingegen unter CO_2 -Laserstrahlung Absorptionsgrade von 95 – 98 % [83, 199, 200] auf. Zusätzlich wird das Polymer also auch die durch die Kupferpartikel transmittierte und reflektierte Wärme [70] aufnehmen müssen.

Der Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen (vgl. Abbildung 66, Abbildung 67, Abbildung 68, Abbildung 69) zeigt deutlich, dass die Partikelgrößen unterschiedliche Einflüsse auf die Polymerpartikel haben.

Material: PA 2210 FR + Cu 5 μm
 Bauraumorientierung: liegend flach

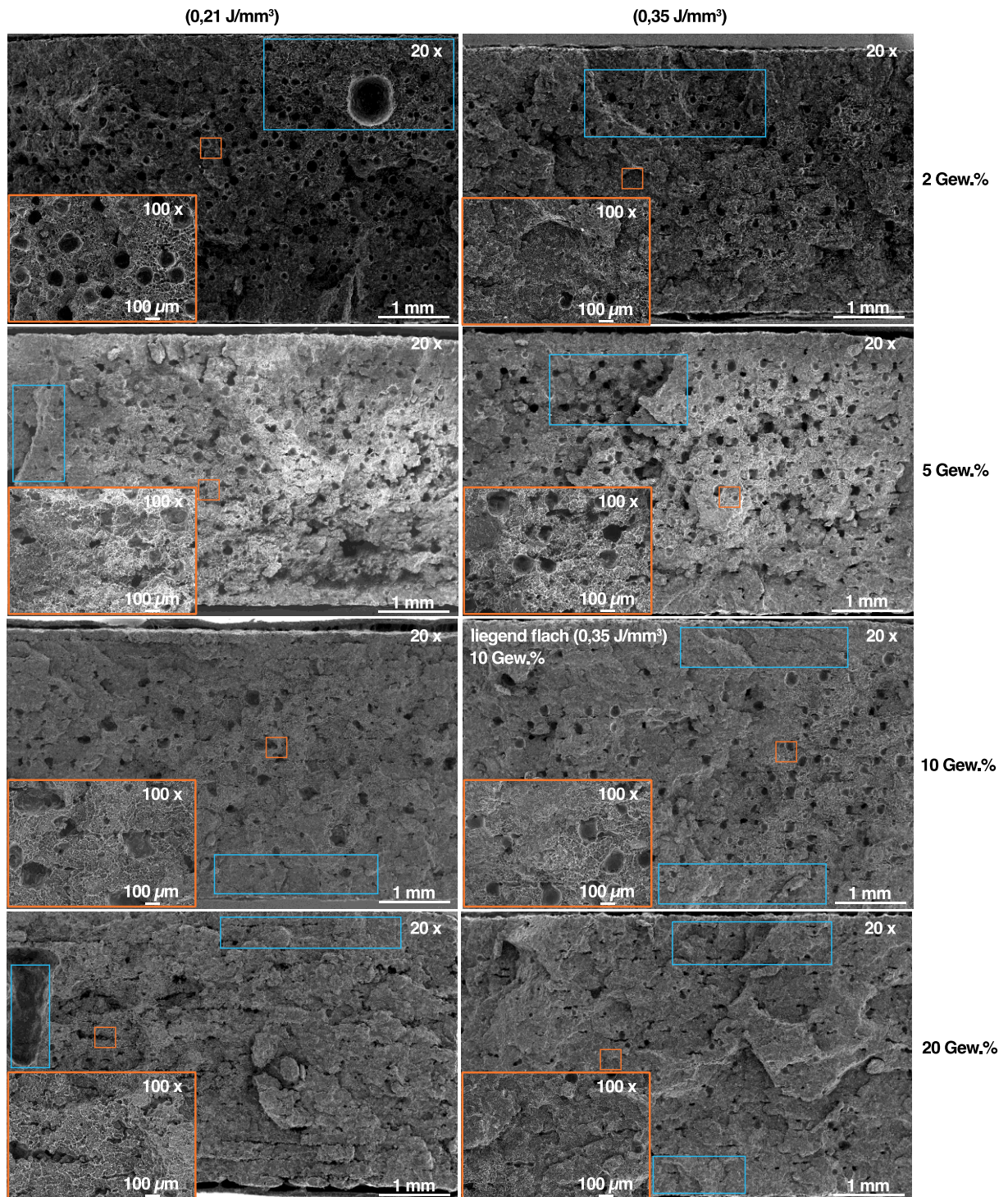


Abbildung 66 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen selektiv lasergesinteter Zugprüfkörper aus dem PA 2210 FR-Kupfer-Verbund mit der Kupferpartikelgröße 5 μm . Die Zugprüfkörper wurden liegend flach und mit Volumenenergiedichten von 0,21 J/mm³ (linke Spalte) und 0,35 J/mm³ (rechte Spalte) gefertigt. Der Bereich des Bruchbeginns ist blau eingrahmt.

Material: PA 2210 FR + Cu 10 μm
 Bauraumorientierung: liegend flach

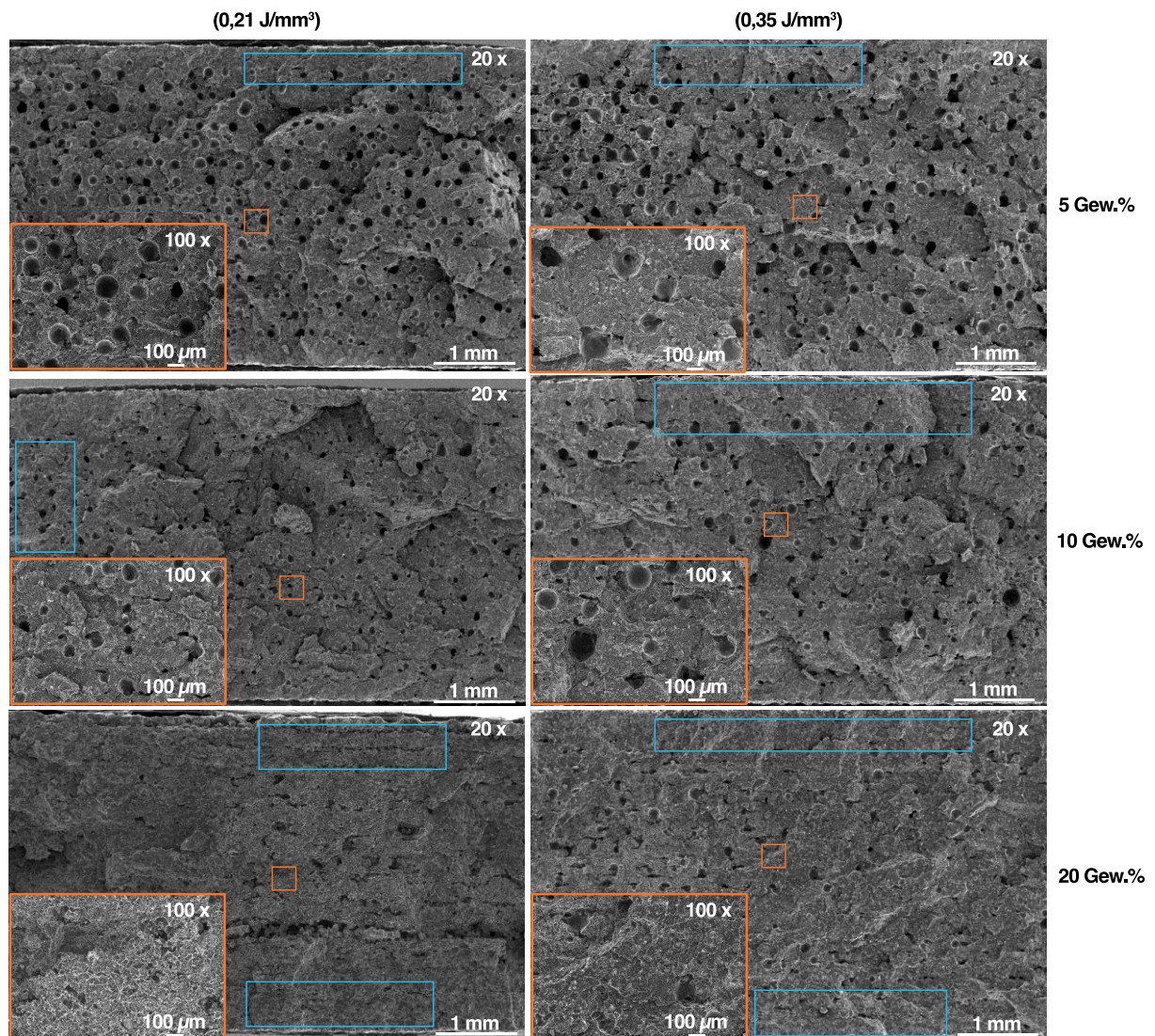


Abbildung 67 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen selektiv lasergesinterter Zugprüfkörper aus dem PA 2210 FR-Kupfer-Verbund mit der Kupferpartikelgröße 10 μm . Die Zugprüfkörper wurden liegend flach und mit Volumenenergie-dichten von 0,21 J/mm³ (linke Spalte) und 0,35 J/mm³ (rechte Spalte) gefertigt. Der Bereich des Bruchbeginns ist blau eingerahmt.

Material: PA 2210 FR + Cu 32 μm
 Bauraumorientierung: liegend flach

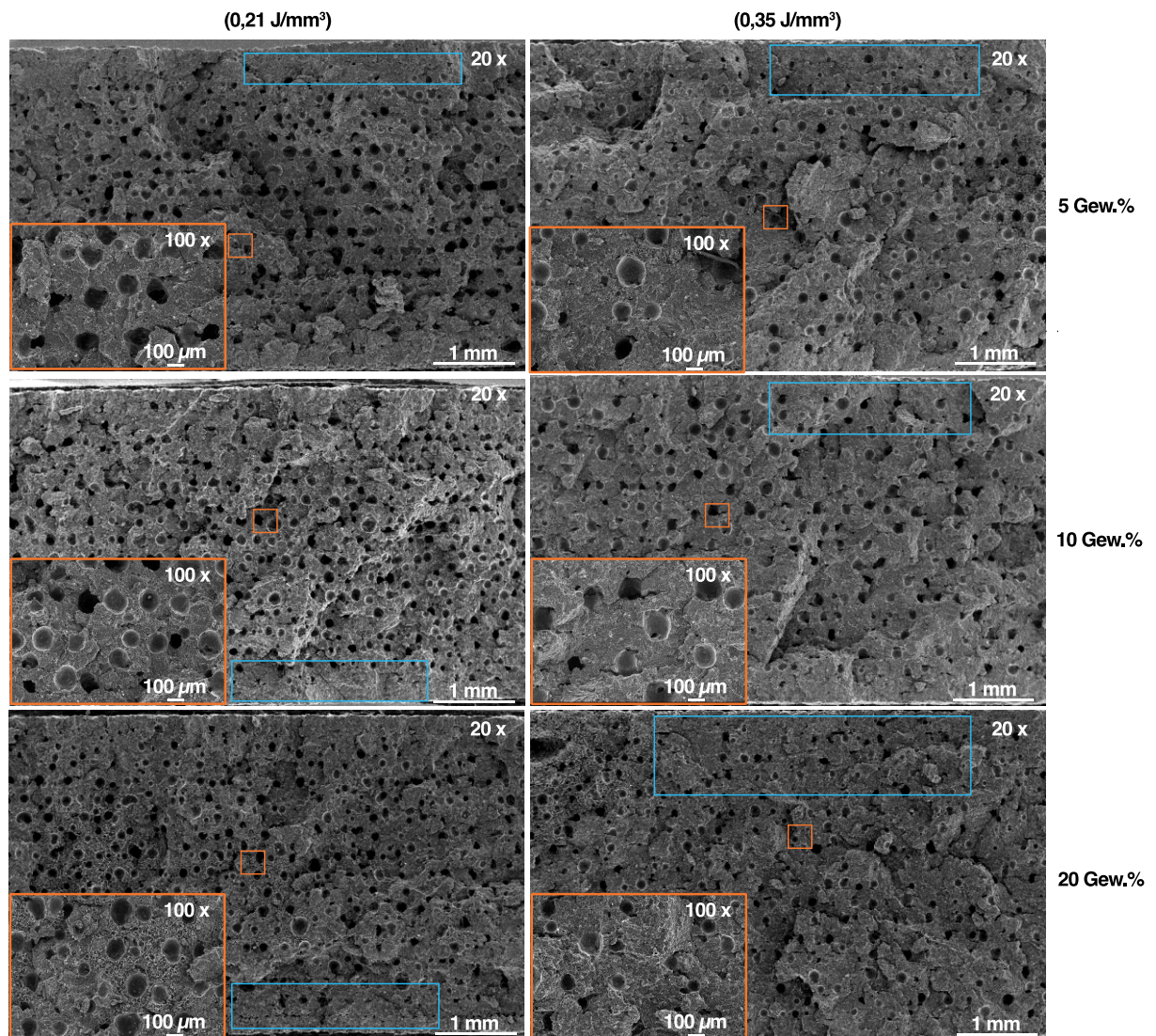


Abbildung 68 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen selektiv lasergesinterter Zugprüfkörper aus dem PA 2210 FR-Kupfer-Verbund mit der Kupferpartikelgröße 32 μm . Die Zugprüfkörper wurden liegend flach und mit Volumenenergie-dichten von 0,21 J/mm^3 (linke Spalte) und 0,35 J/mm^3 (rechte Spalte) gefertigt. Der Bereich des Bruchbeginns ist blau eingerahmt.

Material: PA 2210 FR + Cu 63 μm
 Bauraumorientierung: liegend flach

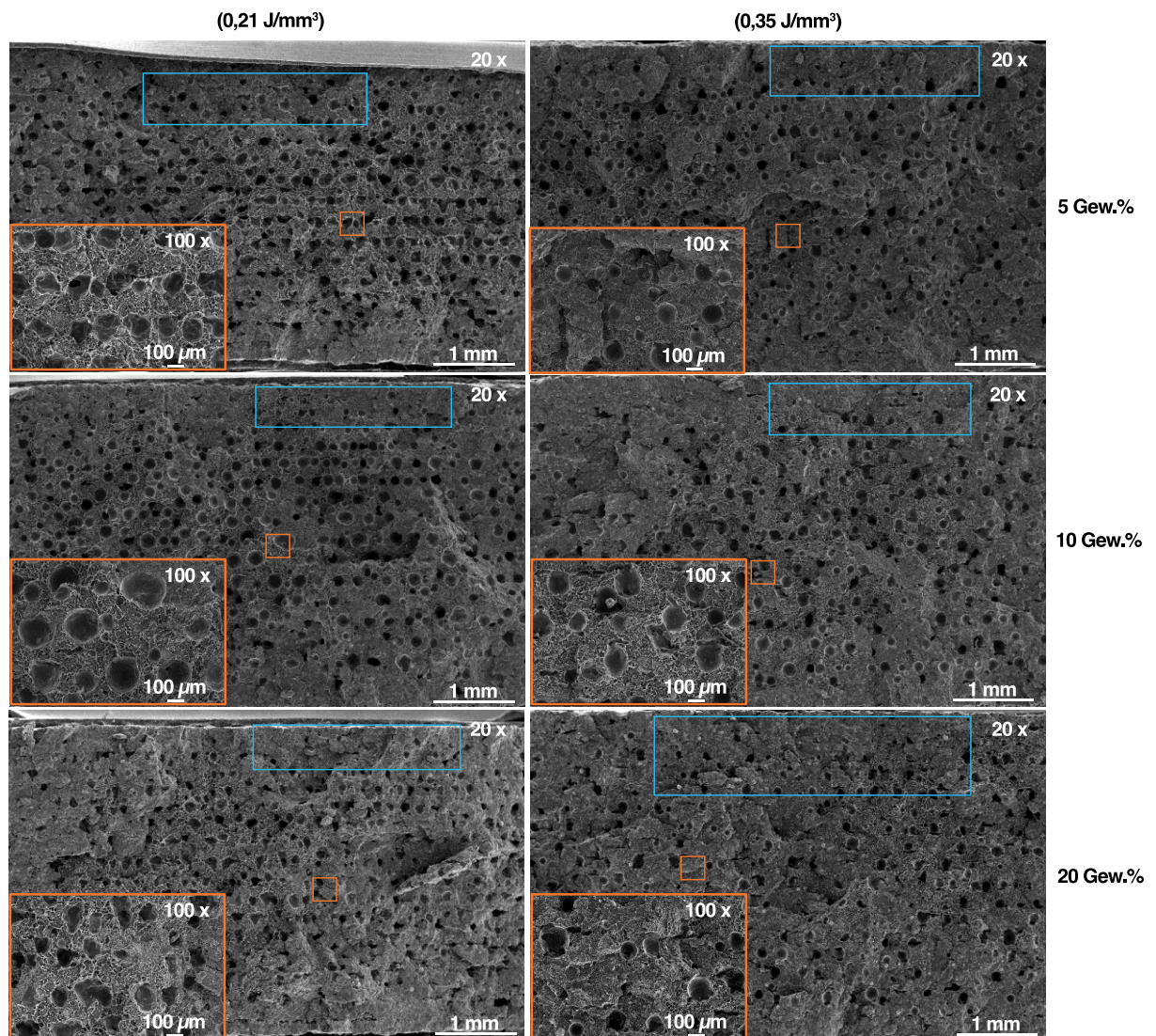


Abbildung 69 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen selektiv lasergesinteter Zugprüfkörper aus dem PA 2210 FR-Kupfer-Verbund mit der Kupferpartikelgröße 63 μm . Die Zugprüfkörper wurden liegend flach und mit Volumenenergie-dichten von 0,21 J/mm³ (linke Spalte) und 0,35 J/mm³ (rechte Spalte) gefertigt. Der Bereich des Bruchbeginns ist blau eingerahmt.

Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus Abbildung 58 und Abbildung 59 ergeben sich daher zwei Möglichkeiten bzgl. der Interaktionen mit CO₂-Laserstrahlung in den PA 2210 FR-Kupfer-Verbunden. Dazu wird die in Abbildung 17 aufgeführte Modellvorstellung [103, 118, 136, 200, 201] weiterentwickelt. Die erste Möglichkeit ist, dass die Kupferpartikel die Polymerpartikel ohne Ausbildung von Wärmeleitpfaden beeinflussen (vgl. Abbildung 70), wie es für die Partikelgrößen 32 und 63 µm erfolgen würde.

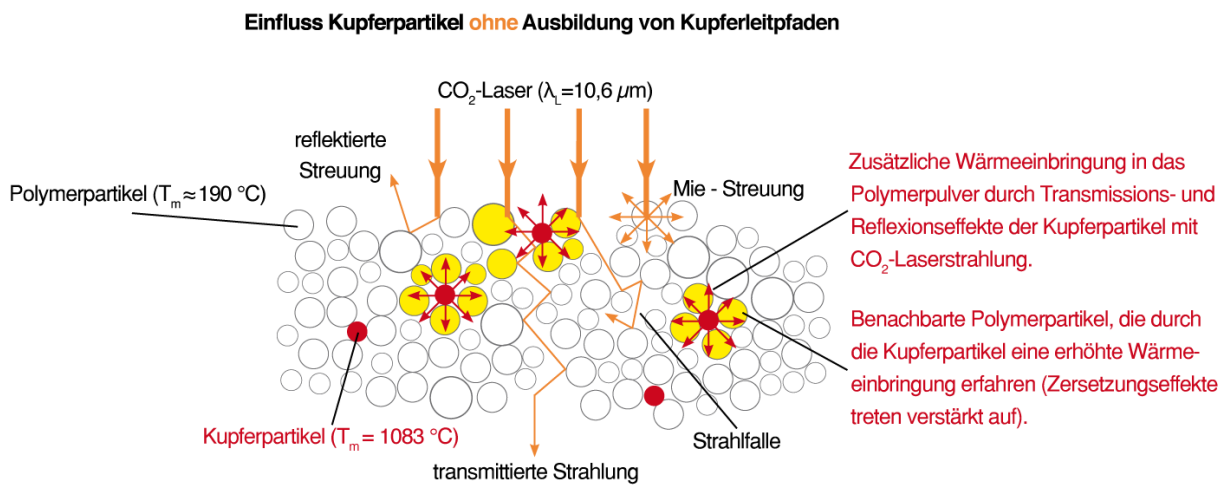


Abbildung 70 Weiterentwicklung der Modellvorstellung [103, 118, 136, 200, 201] aus Abbildung 17 unter Berücksichtigung des Einflusses der hinzugefügten Kupferpartikel auf die Polymerpartikel ohne Ausbildung von Kupferleitpfaden im PA 2210 FR-Kupfer-Verbund.

Bei geringem Füllstoffgehalt ($\leq 10 \text{ Gew.}\%$) der Kupferpartikelgrößen 5 und 10 µm und den Kupferpartikelgrößen 32 und 63 µm greift eindeutig der in Abbildung 70 dargestellte Effekt. Die untersuchten Füllstoffgehalte reichen für diese Partikelgrößen nicht aus, um in ausreichend hoher Anzahl vorzuliegen, sodass sich Kupferleitpfade ausbilden können (vgl. Abbildung 58). Aufgrund von Reflexions- und Transmissionseffekten [136] durch die Kupferpartikel erfahren benachbarte Polymerpartikel lokal einen zu hohen Wärmeeintrag. Die Polymerpartikel schmelzen schneller auf und Zersetzungseffekte treten vorzeitig ein.

Die zweite Möglichkeit bezieht die Ausbildung von Kupferleitpfaden (vgl. Abbildung 58) ein, wie es für die Kupferpartikelgrößen 5 und 10 µm in hohen Füllstoffgehalten zutreffen würde, und ist schematisch in Abbildung 71 dargestellt.

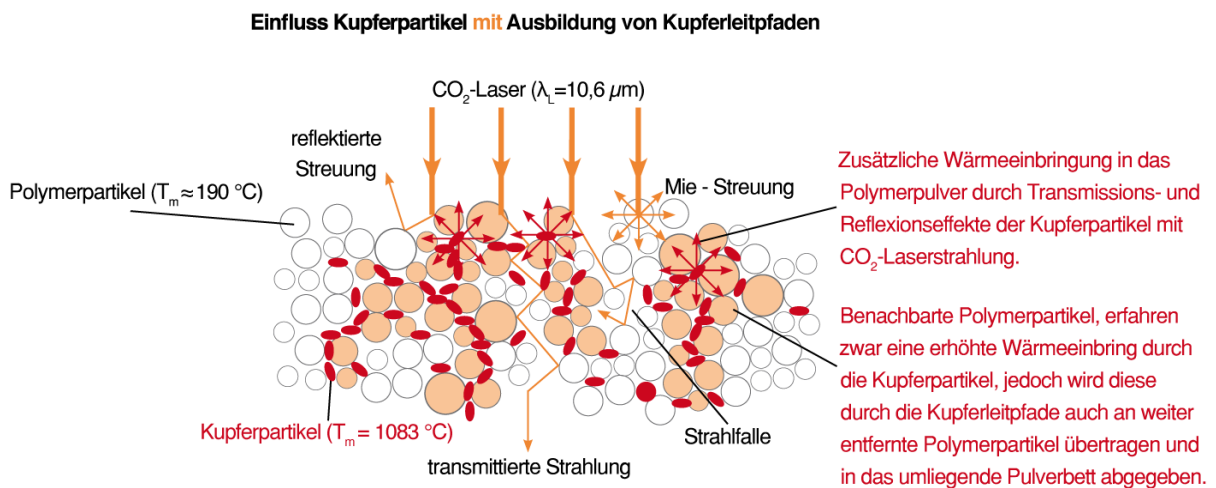


Abbildung 71 Weiterentwicklung der Modellvorstellung [103, 118, 136, 200, 201] aus Abbildung 17 unter Berücksichtigung des Einflusses der hinzugefügten Kupferpartikel auf die Polymerpartikel mit Ausbildung von Kupferleitpfaden im PA 2210 FR-Kupfer-Verbund.

Erhöht sich der Füllstoffanteil auf $> 10 \text{ Gew.}\%$ Kupferpulver in der Partikelgröße 5 oder $10 \mu\text{m}$, so erhöht sich auch die Partikelanzahl im Verbund. Liegt eine ausreichend hohe Partikelanzahl [62] vor, so bilden sich Kupferleitpfade aus, die eine homogenere Wärmeverteilung und Wärmespreizung im Bauteil und im gesamten Pulverbett ermöglichen (vgl. Abbildung 71). Zusätzlich verbessert sich die Wärmeleitfähigkeit des Verbundes, sodass sich als Folge bei gleichbleibender Volumenenergiedichte des Lasers die Zersetzungsporen im Bauteil reduzieren. Für die Kupferpartikelgrößen 5 und $10 \mu\text{m}$ kann somit durch Erhöhung des Füllstoffgehalts auf $20 \text{ Gew.}\%$ die im selektiven Lasersinterprozess erzeugte Bauteilstruktur positiv beeinflusst werden. Somit lässt sich von einer bedingten Prozessstabilisierung durch das Kupferpulver sprechen.

Diese Zusammenhänge zwischen Kupferpartikelgröße und Zersetzungsporen sind auch in Abbildung 72 anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen von Bruchflächen selektiv lasergesinterter Zugprüfkörper aus PA 2210 FR-Kupfer-Verbunden mit jeweils $20 \text{ Gew.}\%$ Kupferanteil dargestellt. Um darin die Kupferpartikel deutlicher zu erkennen, wurde der Rückstreuелеktronenmodus gewählt. Exemplarisch sind einige Kupferpartikel mit orangefarbenen Pfeilen und einige Zersetzungsporen mit blauen Kreisen markiert.

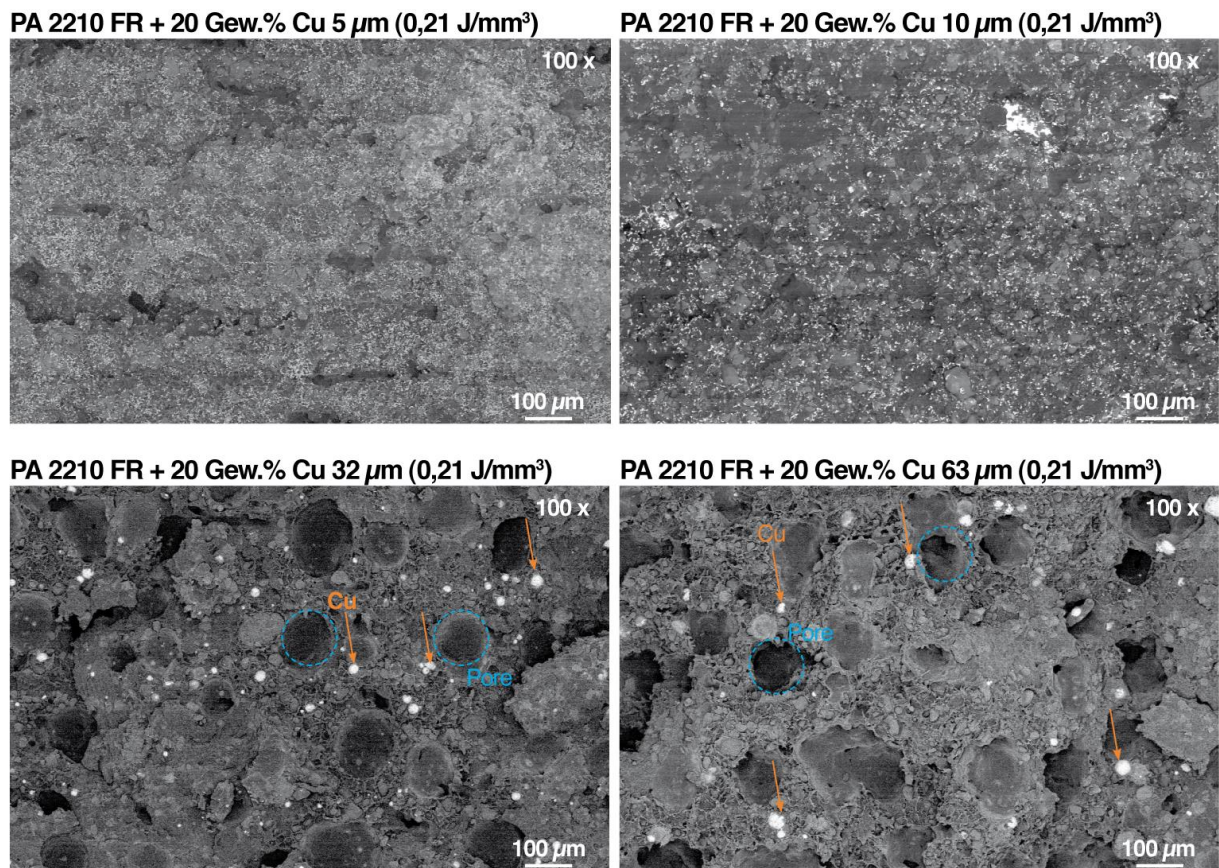


Abbildung 72 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen selektiv lasergesinteter Zugprüfkörper aus PA 2210 FR-Kupfer-Verbunden im Rückstreuелеlektronenmodus. Die Zugprüfkörper wurden liegend flach und mit einer Volumenenergiedichte von 0,21 J/mm³ gefertigt. Exemplarisch sind einige Kupferpartikel mit orangenen Pfeilen und Zersetzungsporen mit blauen Kreisen markiert.

Für die Verbunde mit den Kupferpartikelgrößen 32 und 63 µm kann nachgewiesen werden, dass die Zersetzungsporen häufig in direkter Nähe zu den Kupferpartikeln auftreten. Folglich begünstigen sie die Zersetzung des Polymers im selektiven Lasersinterprozess durch Veränderung des Energieeintrages in das Material. Damit wäre für diese Verbunde das in Abbildung 70 aufgeführte Modell bestätigt.

Im Vergleich dazu erstrecken sich in Abbildung 72 in den Verbunden mit den Kupferpartikelgrößen 5 und 10 µm die Kupferpartikel homogen über die gesamte Bruchfläche. Dadurch wird die Wärmespreizung / -verteilung über das gesamte Bauteil ermöglicht. Diesen PA 2210 FR-Kupfer-Verbunden kann somit für Füllstoffgehalte > 10 Gew.% eindeutig das in Abbildung 71 dargestellte Modell zugewiesen werden.

Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den mechanischen Kennwerten in Abbildung 65 wider. Während der Elastizitätsmodul des ungefüllten PA 2210 FR mit Zunahme der Volumenenergiedichte stetig abfällt, verläuft er für alle PA 2210 FR-Kupfer-Verbunde weitestgehend konstant (vgl. Abbildung 65 a – c). Für einen Kupfergehalt von 5 Gew.% liegen die Werte der Elastizitätsmoduln für alle PA 2210 FR-Kupfer-Verbunde für den gesamten Volumenenergiedichtebereich unterhalb von PA 2210 FR. Dies ändert sich jedoch mit Anstieg des Kupfergehalts. Für 10 Gew.% Kupferpulver in 5 μm und Kupferpulver in 10 μm liegen die Werte ab einer Volumenenergiedichte von $0,31 \text{ J/mm}^3$ oberhalb der Werte für ungefülltes PA 2210 FR. Besonders deutlich wird der Unterschied bei der höchsten Energiestufe von $0,35 \text{ J/mm}^3$. Mit Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm steigt der Elastizitätsmodul um 8 % und für die Partikelgröße 10 μm um 5 %. Mit einem Kupfergehalt von 20 Gew.% erhöht sich dieser Unterschied sogar auf 12 %.

Die größeren Kupferpartikel 32 μm und 63 μm liegen für 5 und 10 Gew.% Füllstoffgehalt für den gesamten Volumenenergiedichtebereich unterhalb des ungefüllten PA 2210 FR. Für 20 Gew.% liegen beide Kupferpartikelgrößen ab einer Volumenenergiedichte von $0,31 \text{ J/mm}^3$ ebenfalls oberhalb von PA 2210 FR. Allerdings fällt der Unterschied zu PA 2210 FR bei der höchsten Volumenenergiedichte von $0,35 \text{ J/mm}^3$ mit 2 % für die Kupferpartikelgröße 32 μm und 6 % für die Kupferpartikelgröße 63 μm deutlich geringer aus.

Als weitere mechanische Kenngröße wird die Zugfestigkeit zur Beurteilung herangezogen (vgl. Abbildung 65 d – f). Im Fall von 5 Gew.% Kupferpulver liegt die Zugfestigkeit für fast alle Kupferpartikelgrößen unterhalb des Wertes für ungefülltes PA 2210 FR. Die Ausnahme bildet die Kupferpartikelgröße 10 μm . Für diese Partikelgröße wird die höchste Zugfestigkeit der PA 2210 FR-Kupfer-Verbunde erzielt. So stellt sich für 5 Gew.% ein nahezu konstanter Verlauf über den untersuchten Volumenenergiedichtebereich ein. Im Vergleich dazu fällt die Zugfestigkeit des ungefüllten PA 2210 FR mit Zunahme der Volumenenergiedichte ab und verliert über den untersuchten Bereich um 13 %. Die geringsten Zugfestigkeiten werden jedoch für die Kupferpartikelgröße 63 μm erzielt. Mit Zunahme der Volumenenergiedichte nähern sich die Zugfestigkeiten der PA 2210 FR-Kupfer-Verbunde jedoch weitestgehend den Werten des ungefüllten Materials an. Erhöht sich der Füllstoffgehalt auf 10 Gew.% ergibt sich für fast alle Kupferpartikelgrößen ein vergleichbares Verhalten wie bei 5 Gew.%. Eine Ausnahme bildet jedoch die Zugfestigkeit des Verbundes mit Kupferpulver in der Partikelgröße

5 μm . Für diesen Verbund erhöht sich die Zugfestigkeit für die Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ um rund 10 %. Für die Volumenenergiedichte $0,35 \text{ J/mm}^3$ stellt sich sogar ein Zugewinn von 12 % ein. Erhöht sich der Füllstoffgehalt noch weiter auf 20 Gew.%, so liegen die Zugfestigkeiten für die Kupferpartikelgrößen 32 μm und 63 μm weiterhin unterhalb des ungefüllten PA 2210 FR. Die Partikelgrößen 5 μm und 10 μm zeigen nun jedoch über den gesamten Volumenenergiedichtebereich nahezu identische Werte. Mit beiden Partikelgrößen kann für die höchst gewählte Volumenenergiedichte von $0,35 \text{ J/mm}^3$ eine Steigerung von 10 % in der Zugfestigkeit erreicht werden.

Der deutlichste Einfluss der Kupferpartikel auf das Materialverhalten von PA 2210 FR zeigt sich in der Dehnung. Die Verbunde mit 5 Gew.% Kupferpulver mit den Partikelgrößen 5 μm , 32 μm und 63 μm weisen über den gesamten Volumenenergiedichtebereich eine deutlich höhere Dehnung auf als das ungefüllte PA 2210 FR (vgl. Abbildung 65 Graph (g)). Alle drei Partikelgrößen führen zu vergleichbaren Werten im Dehnungsverhalten. Mit den Partikelgrößen 5 μm und 63 μm können bereits mit 5 Gew.% bei $0,21 \text{ J/mm}^3$ gegenüber dem ungefüllten PA 2210 FR Verbesserungen in der Duktilität erzielt werden. Für den Verbund mit 5 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm ergibt sich beispielsweise ein Zugewinn in der Duktilität von bis zu 18 %. Zwar sinkt die Dehnung für die Kupferpartikelgrößen 5 μm , 32 μm und 63 μm mit Zunahme der Volumenenergiedichte, dennoch liegen die Werte weiterhin oberhalb des ungefüllten Materials. So ist für die höchste Volumenenergiedichte von $0,35 \text{ J/mm}^3$ weiterhin ein Zugewinn in der Dehnung von bis zu 21 % für die Kupferpartikelgröße 63 μm zu verzeichnen. Etwas anders verhält es sich jedoch mit der Kupferpartikelgröße 10 μm . Diese zeigt bei einem Füllstoffgehalt von 5 Gew.% mit Erhöhung der Volumenenergiedichte einen nahezu konstanten Verlauf. Bei niedrigster Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ liegt sie mit einer Dehnung rund 25 % unterhalb des Wertes des ungefüllten Materials. Mit Erhöhung der Volumenenergiedichte auf $0,35 \text{ J/mm}^3$ gleichen sich die Werte jedoch weitestgehend an und die Dehnung für den Verbund mit 5 Gew.% Kupferpulver in 10 μm liegt sogar 4 % über dem Wert für PA 2210 FR.

Eine Steigerung des Füllstoffgehalts auf 10 Gew.% führt bei niedrigster Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ zu deutlichen Veränderungen in den Dehnungen der Verbunde mit den Partikelgrößen 5 μm und 63 μm . So sinkt die Dehnung für den Verbund mit 10 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm um rund 40 %. Für den Verbund mit 10 Gew.% in der

Kupferpartikelgröße 10 μm stellt sich ein Duktilitätsverlust von rund 25 % ein. Die Verbunde mit den Partikelgrößen 10 μm und 32 μm erfahren hingegen einen leichten Duktilitätsgewinn mit Zunahme des Füllstoffgehalts auf 10 Gew.%. Entsprechend Abbildung 65 Graph (h) steigt die Dehnung für den Verbund mit 10 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 10 μm bei 0,21 J/mm³ um rund 5 %. Für den Verbund mit 10 Gew.% Kupferpulver in 32 μm ergibt sich bei 0,21 J/mm³ ein Anstieg um rund 8 %. Abbildung 65 Graph (h) zeigt zudem, dass die Werte für die Dehnungen ab einem Füllstoffgehalt von 10 Gew.% für alle Kupferpartikelgrößen, mit Erhöhung der Volumenenergiedichte, nahezu konstant verlaufen.

Die Erhöhung auf einen Füllstoffgehalt von 20 Gew.% führt zu einem Duktilitätsverlust in den PA 2210 FR-Kupfer-Verbunden. Für die Volumenenergiedichte 0,21 J/mm³, ausgehend von den Verbunden mit 10 Gew.%, sinkt die Dehnung für den Verbund mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm um rund 8 % und für den Verbund mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 10 μm um rund 9 %. Im Fall der Kupferpartikelgrößen 32 μm und 63 μm können deutlich stärkere Duktilitätsverluste verzeichnet werden. So ergibt sich für den Verbund mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 32 μm ein Verlust von rund 20 %. Für den Verbund mit 20 Gew.% in der Kupferpartikelgröße 63 μm sinkt die Dehnung um 15 %. Eine Erhöhung der Volumenenergiedichte auf 0,35 J/mm³ führt jedoch zu Duktilitätsgewinnen von 12 % für die Partikelgröße 5 μm , 4 % für die Partikelgröße 10 μm , 2 % für die Partikelgröße 32 μm und um 8 % für die Partikelgröße 63 μm . Bezieht man die Werte auf das ungefüllte PA 2210 FR, so werden für alle PA 2210 FR-Kupfer-Verbunde mit 20 Gew.% bei 0,21 J/mm³ Duktilitätsverluste verzeichnet. Für die höchste Volumenenergiedichte von 0,35 J/mm³ wird die Duktilität des ungefüllten Materials jedoch für die Partikelgrößen 5 μm und 10 μm erreicht und für 32 μm sogar um 16 % und für 63 μm um 7 % übertroffen.

Aus Kapitel 6.2.3.1 geht somit zusammenfassend hervor, dass die Hinzugabe von Kupferpulver, unabhängig von der untersuchten Partikelgröße, zunächst zur Stabilisierung der mechanischen Kennwerte E_{mod} , σ_{max} und ϵ_{max} über den untersuchten Volumenenergiedichtebereich führt. Für Füllstoffgehalte ≤ 10 Gew.% werden für die Kupferpartikelgrößen 5 und 10 μm über den untersuchten Volumenenergiedichtebereich stark poröse Bruchflächen festgestellt. Dies gilt auch unabhängig vom Füllstoffgehalt und der Volumenenergiedichte für die Kupferpartikelgrößen 32 und 63 μm . Der Grund dafür sind mangelnde Wärmeleitung und Wärmespreizung in diesen Verbunden, wodurch sich die Wärme im Bauteilinneren staut und zu Zer-

setzungseffekten führt. Dies führt auch zur Verschlechterung der mechanischen Kennwerte. Mit Erhöhung des Füllstoffgehalts auf 20 Gew.% für die Partikelgrößen 5 und 10 μm reduziert sich jedoch deutlich die Porosität in den Bruchflächen. Zurückgeführt werden kann dies auf die Ausbildung von Kupferleitpfaden im Material und einer damit verbunden, hohen Wärmeleitfähigkeit. Eine Verbesserung der mechanischen Kennwerte im Vergleich zum Reinmaterial liegt jedoch erst ab Volumenenergiedichten $\geq 0,28 \text{ J/mm}^3$ vor. Dies führt zu dem Schluss, dass den PA 2210 FR-Kupfer-Verbunden mit den Partikelgrößen 5 und 10 μm eine höhere Volumenenergiedichte zugeführt werden muss, um vollständig zu versintern. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit wird nämlich ein Teil der lokal eingebrachten Volumenenergiedichte ins Pulverbett gestreut. So sind beispielsweise für den PA 2210 FR-Kupfer-Verbund mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm wieder einzelne Schichten ersichtlich (vgl. Abbildung 66).

6.2.3.2 Polyamid-Kupfer-Verbunde auf Basis von Vestamid X7166

Dieses Kapitel behandelt die Zugeigenschaften liegend flach selektiv lasergesinterter Zugprüfkörper aus den Verbunden auf Basis des kryogen gemahlenen Vestamid X7166. Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 6.2.2.1 wird für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 nur die Kupferpartikelgröße 5 μm als Additiv untersucht. Die Messkurven werden ebenfalls hinsichtlich ihrer Elastizitätsmoduln, Zugfestigkeiten und Dehnungen ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 73 in Abhängigkeit der Volumenenergiedichte und des Füllstoffgehalts dargestellt. Darin zeigt sich zunächst, dass das kryogen gemahlene Material, im Gegensatz zum Benchmark PA 2210 FR, nur in geringem Maße auf die Hinzugabe von Kupferpulver reagiert. Es zeigt sich, dass für die niedrigste Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ die Elastizitätsmoduln verglichen mit dem Reinmaterialwert nahezu unverändert bleiben. Eine Ausnahme bildet jedoch der Verbund mit 10 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm . Der Elastizitätsmodul dieses Verbundes liegt rund 14 % unterhalb vom Wert des Reinmaterials. Erhöht sich die Volumenenergiedichte weiter, so werden die Unterschiede zwischen den Verbunden deutlicher. Bei einer Volumenenergiedichte von $0,35 \text{ J/mm}^3$ sinkt der Elastizitätsmodul des Reinmaterials mit Hinzugabe von 2 – 5 Gew.% Kupferpulver um rund 2 – 6 %. Eine Ausnahme bildet jedoch wieder der Verbund mit 10 Gew.% Kupferpulver. Der Elastizitätsmodul dieses Verbundes liegt 8 % oberhalb des Wertes des Reinmaterials.

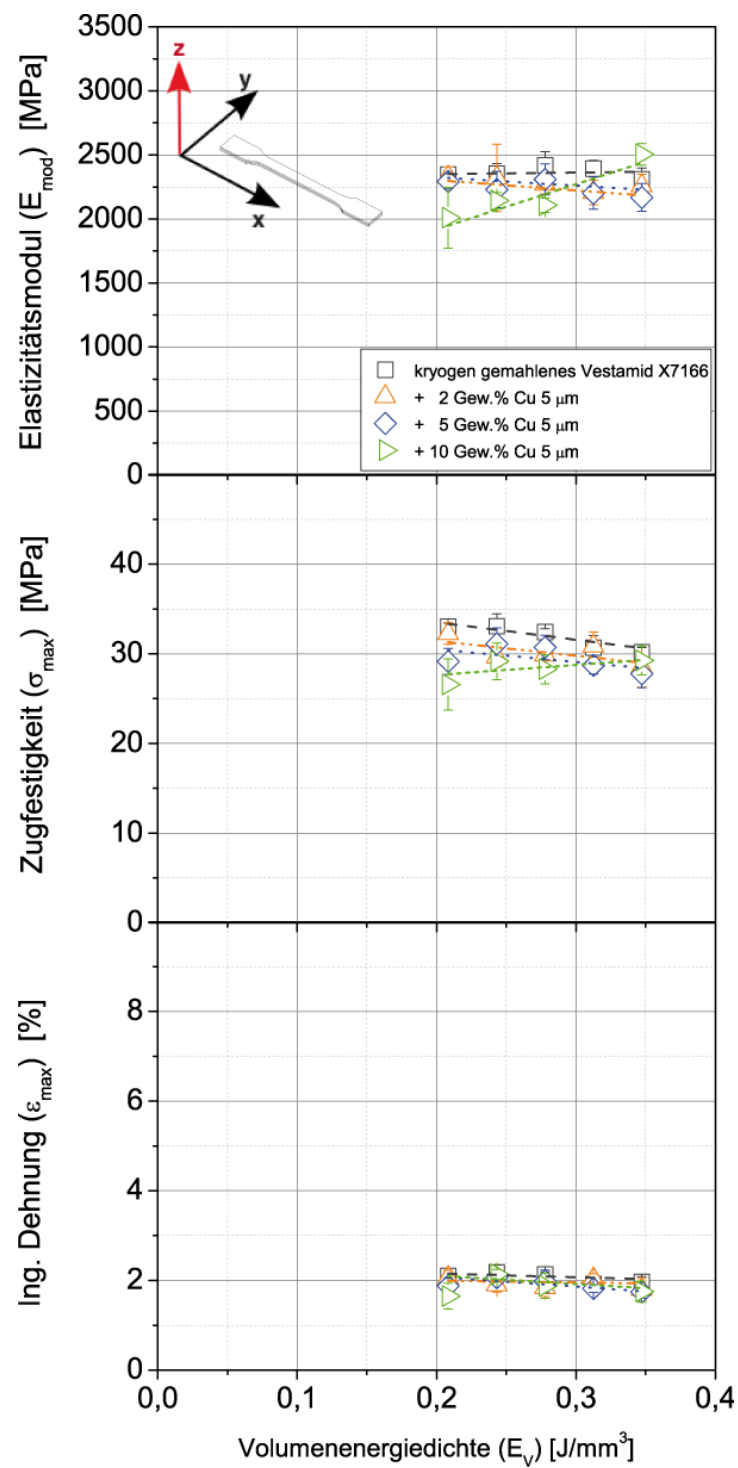


Abbildung 73 Einfluss der Volumenenergiedichte (E_v), des Füllstoffgehalts (2, 5, 10 Gew.%) und der Kupferpartikelgröße (5 μm) auf die Zugfestigkeit (σ_{max}) selektiv lasergesinterter Zugprüfkörper (liegend flach) aus Vestamid X7166-Kupfer-Verbunden.

Als weitere mechanische Kenngröße wird die Zugfestigkeit herangezogen. Abbildung 73 zeigt deutlich, dass die Hinzugabe von Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm bei Vestamid X7166 zur Verschlechterung der Zugfestigkeit führt. So sinkt der Wert für die Zugfestigkeit bei einer Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ kontinuierlich mit Füllstoffzugabe. Die Zugfestigkeit des Verbundes mit 10 Gew.% ist rund 20 % unterhalb des Wertes des Reinmaterials. Eine Erhöhung der Volumenenergiedichte auf $0,35 \text{ J/mm}^3$ führt zur weiteren Verschlechterung der Zugfestigkeiten für alle Füllstoffgehalte bezogen auf das Reinmaterial.

Eine Ausnahme bildet hier, wie auch beim Elastizitätsmodul, der höchste Füllstoffgehalt von 10 Gew.%. Bei diesem Verbund tritt sowohl im Vergleich zum Wert bei geringster Volumenenergiedichte als auch im Vergleich zum niedrigeren Füllstoffgehalt bei höchster Volumenenergiedichte eine Verbesserung auf. So liegt die Zugfestigkeit für diesen Verbund mit dem Wert des Reinmaterials nahezu gleichauf. Der Unterschied beträgt nur rund 3 %.

Anders als für die Verbunde basierend auf PA 2210 FR, hat die Hinzugabe von Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm keinen Einfluss auf die Dehnung der Zugprüfkörper aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166. Die erzielten Dehnungen der Verbunde sind vergleichbar zu denen des Reinmaterials. Zudem verhalten sich die Dehnungen der Verbunde über den untersuchten Volumenenergiedichtebereich weitestgehend konstant, sodass nur ein geringer Duktilitätsverlust bei der höchsten Volumenenergiedichte ($0,35 \text{ J/mm}^3$) zu verzeichnen ist.

Korreliert man diese Ergebnisse mit den in Abbildung 74 aufgeführten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen der untersuchten Verbunde, so lässt sich zunächst für die Volumenenergiedichten von $0,21 \text{ J/mm}^3$ und $0,35 \text{ J/mm}^3$ mit Zunahme der Kupferkonzentration weder eine Zu- noch eine Abnahme in der Porosität der Bruchflächen verzeichnen. Dennoch bleibt anhand Abbildung 43 anzunehmen, dass die Vestamid X7166-Kupfer-Verbunde ebenfalls Porosität aufweisen. Es ist zudem ersichtlich, dass die Zugprüfkörper vorwiegend durch Rissinitiierungen an den Prüfkörperrändern versagen. Grund dafür sind die groben Prüfkörperränder mit einer hohen Anzahl angeschmolzener Pulverpartikel. Dies wurde auch bereits für das ungefüllte Material festgestellt. Die Konturen sind im Vergleich zum Benchmark PA 2210 FR wesentlich unebener. Beides sind Indizien für eine erhöhte Wärmeleitung im Pulverbett. Aus Kapitel 6.1.5.3 ist bekannt, dass die Wärmeleitfähigkeit des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 höher ist als von PA 2210 FR. Zudem werden die mechanischen Kennwerte durch Hinzugabe von 2 oder 5 Gew.% nur leicht beeinflusst.

Material: kryo. gemahlenes Vestamid X7166 + Cu 5 μm
 Bauraumorientierung: liegend flach

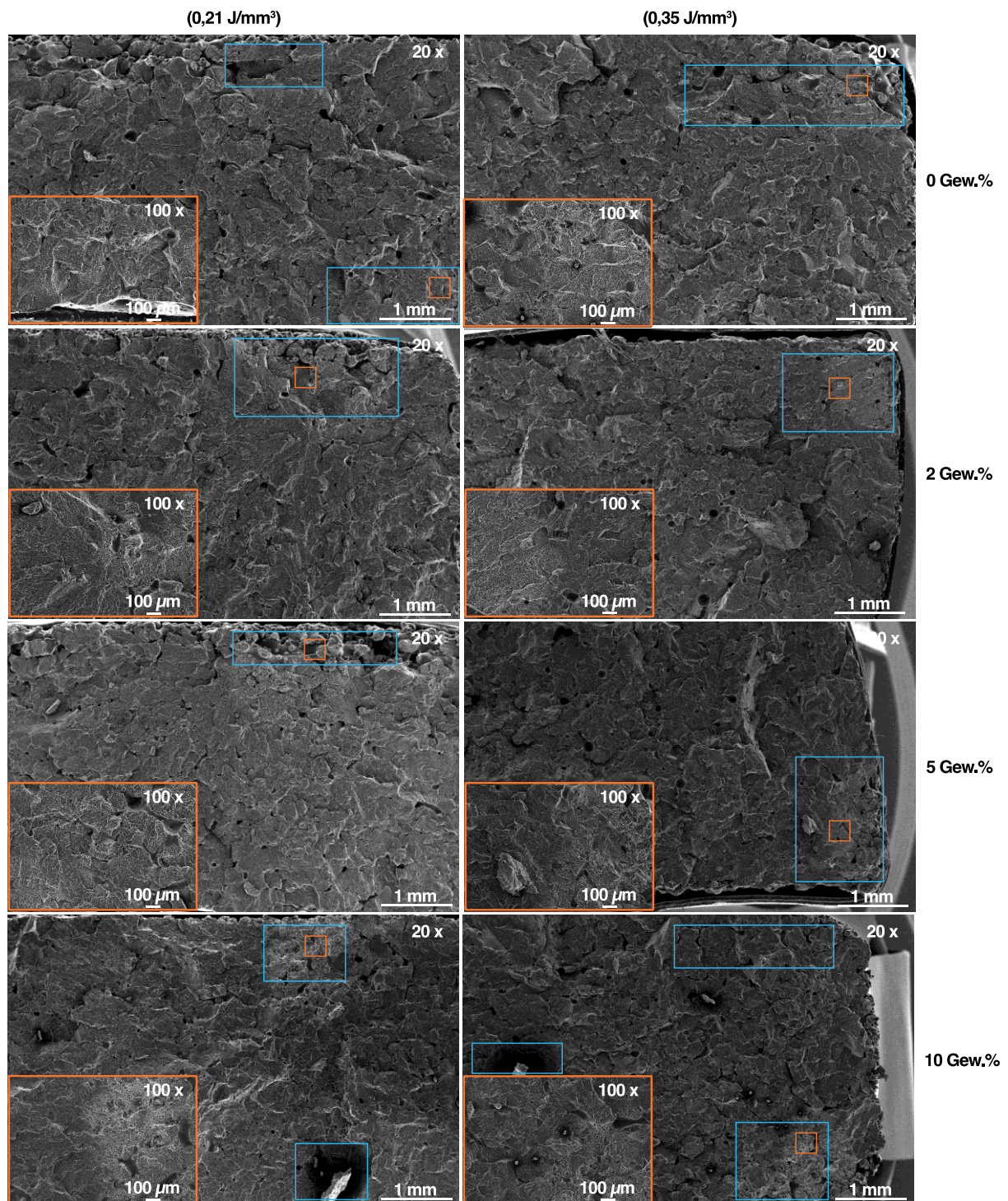


Abbildung 74 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen selektiv lasergesinterter Zugprüfkörper aus Vestamid X7166-Kupfer-Verbunde mit der Partikelgröße 5 μm . Die Zugprüfkörper wurden liegend flach und mit Volumenenergiedichten von 0,21 J/mm^3 (linke Spalte) und 0,35 J/mm^3 (rechte Spalte) gefertigt. Der Bereich des Bruchbeginns ist blau eingerahmt.

Dies lässt den Schluss zu, dass die Wärmeleitfähigkeit des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 ausreicht, um die zusätzliche Wärmemenge, bedingt durch Reflexions- und Transmissionseffekte der Kupferpartikel, ins Pulverbett abzuführen.

Für die PA 2210 FR-Kupfer-Verbunde konnte im vorherigen Kapitel gezeigt werden, dass bei geringen Kupferkonzentrationen ein Wärmestau und als Folge Zersetzungseffekte in der Nähe der Kupferpartikel auftreten (vgl. Abbildung 72). Dies soll im Folgenden auch für die Verbunde auf Basis des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 überprüft werden.

In Abbildung 75 kann anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen im Rückstreuungselektronenmodus die Verteilung der Kupferpartikel im Verbund betrachtet werden.

Material: kryo. gemahlenes Vestamid X7166 + Cu 5 μm

Bauraumorientierung: liegend flach (0,21 J/mm³)

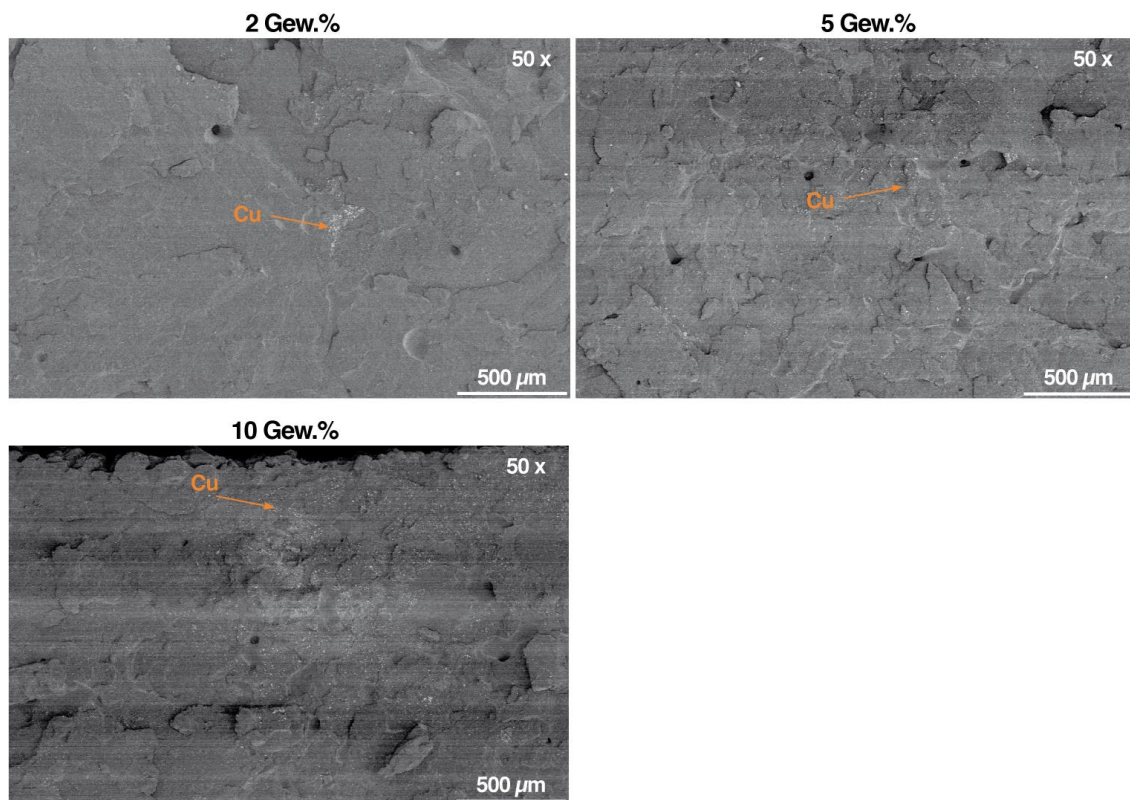


Abbildung 75 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen selektiv lasergesinteter Zugprüfkörper aus Vestamid X7166-Kupfer-Verbunden im Rückstreuungselektronenmodus. Die Zugprüfkörper wurden liegend flach und mit einer Volumenenergie-dichten von 0,21 J/mm³ gefertigt. Die Kupferpartikelgröße beträgt 5 μm . Exemplarisch sind einige Kupferpartikel mit orangen Pfeilen markiert.

Den Bruchflächen kann jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen Poren und Kupferpartikeln entnommen werden. Anhand der Aufnahmen lässt sich jedoch erkennen, dass die Kupferpartikel bedingt durch das Pulverherstellungsverfahren in der Polymermatrix isoliert sind. Dies wird besonders für den Vestamid X7166-Kupfer-Verbund mit 2 Gew.% Kupferpulver ersichtlich. Das Kupferpulver ist in Agglomeraten in der Polymermatrix verteilt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Kupferpulver mit Zunahme der Volumenenergiedichte des Lasers die mechanischen Kennwerte E_{mod} und σ_{max} leicht verschlechtert. Die Dehnung ε_{max} blieb für alle Füllstoffgehalte über den untersuchten Volumenenergiedichtebereich des Lasers konstant. Anders als für PA 2210 FR kann für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 keine Ab- oder Zunahme in der Porosität in den Bruchflächen beobachtet werden. Die Zugprüfkörper versagen vorwiegend durch Kerbeinwirkungen im Randbereich bedingt durch eine unebene Bauteiloberfläche und anhaftende Polymerpartikel. Für die Vestamid X7166-Kupfer-Verbunde würde somit das in Abbildung 71 aufgeführte Modell Anwendung finden.

6.2.4 Ermüdungseigenschaften

6.2.4.1 Kupferverbunde auf Basis von PA 2210 FR

In diesem Kapitel werden der Einfluss des Kupferpulvergehalts sowie der Kupferpartikelgröße auf die Ermüdungsrisssausbreitungseigenschaften von PA 2210 FR diskutiert. In Abbildung 76 ist der Spannungsintensitätsfaktor in Abhängigkeit der Rissausbreitungsgeschwindigkeit für verschiedene PA 2210 FR-Kupfer-Verbunde dargestellt. Die Spannungsintensitätsschwellwerte ΔK_{th} und die kritische Spannungsintensitäten ΔK_{krit} sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

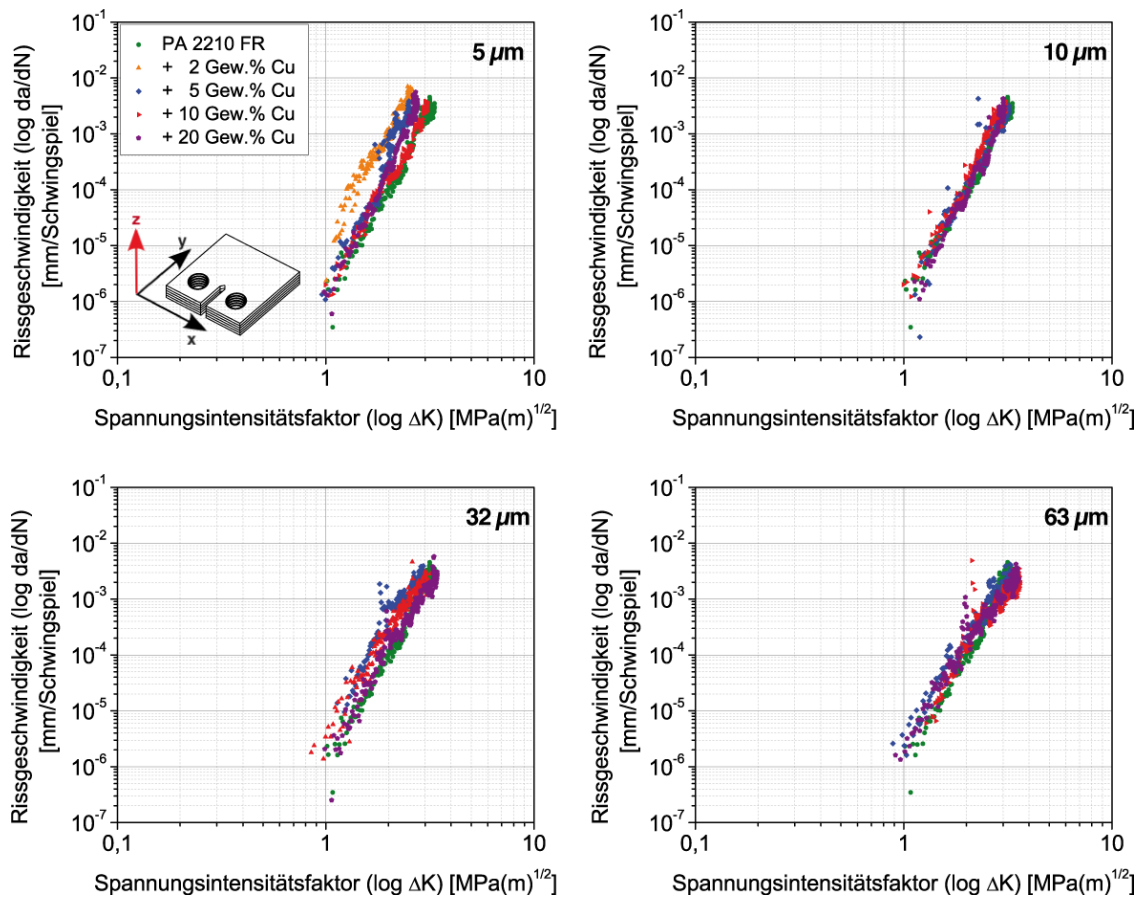


Abbildung 76 Einfluss des Kupferpulvergehalts und der Kupferpartikelgröße auf die Ermüdungseigenschaften von mit einer Volumenenergiedichte von $0,28 \text{ J/mm}^3$ selektiv lasergesinterter CT-Prüfkörper aus PA 2210 FR-Kupfer-Verbunden.

Tabelle 17 Spannungsintensitätsschwellwerte ΔK_{th} und kritische Spannungsintensitäten ΔK_{krit} aus den Graphen in Abbildung 76.

Partikelgröße [μm]	Spannungsintensitätsfaktor [$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$]	Füllstoffgehalt [Gew.%]			
		2	5	10	20
5	ΔK_{th}	1,01	1,05	1,00	1,07
	ΔK_{krit}	2,56	2,64	3,05	2,64
10	ΔK_{th}	-	1,14	1,00	1,13
	ΔK_{krit}	-	3,11	3,08	3,01
32	ΔK_{th}	-	0,90	0,98	0,90
	ΔK_{krit}	-	3,22	3,03	3,26
63	ΔK_{th}	-	0,95	0,98	1,01
	ΔK_{krit}	-	3,33	3,58	3,53

Darin zeigt sich, dass die Risszähigkeit im Vergleich zur reinen Polymermatrix durch den Einfluss von Kupferpartikeln in der Partikelgröße 5 μm bis zu einem Kupfergehalt von 20 Gew.% sinkt. Dies lässt sich aus dem Ermüdungsrissausbreitungsdiagramm an den niedrigeren Werten der Spannungsintensität ΔK bei gleichen Rissausbreitungsgeschwindigkeiten erkennen. Die geringste Spannungsintensität wird dabei für den Verbund mit 2 Gew.% erzielt, gefolgt von den Verbunden mit 5 Gew.% und 20 Gew.%. Eine Ausnahme bildet der Verbund mit 10 Gew.% mit einem kritischen Spannungsintensitätsfaktor $\Delta K_{\text{krit } 10\% \text{Cu}5} \approx 3,05 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Für 2, 5 und 20 Gew.% beträgt die Differenz in den kritischen Spannungsintensitätsfaktoren rund 17 – 19 % zum Reinmaterial. Für den Verbund mit 10 Gew.% stellt sich hingegen nur ein Unterschied von 3 % ein. Der Beginn des Rissfortschritts bleibt trotz Additivieren nahezu unbeeinflusst.

Die Kupferpartikelgrößen 5 μm und 10 μm sind im Vergleich zu den Polymerpartikeln deutlich kleiner und üben einen größeren Einfluss auf die Struktur und die Morphologie von PA 2210 FR aus, wie exemplarisch in Abbildung 77 anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen der CT-Prüfkörper aus PA 2210 FR mit 2, 5, 10 und 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm dargestellt ist. Darin ist erkenntlich, dass für den Verbund mit 2 Gew.% eine sehr hohe Porosität vorliegt. Die Porosität reduziert sich jedoch mit Zunahme des Füllstoffgehalts. Dieses Verhalten wurde ebenfalls für die Prüfkörper aus den Zugversuchen beobachtet und bereits detailliert diskutiert (vgl. Kapitel 6.2.3). In der Bruchfläche des Verbundes mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm lassen sich im Vergleich zum Reinmaterial PA 2210 FR nur wenige in Rissausbreitung verlaufende Sekundärrisse in den Grenzschichten beobachten. Für die höheren Füllstoffgehalte kann jedoch das Auftreten von Sekundärrissen in Rissausbreitungsrichtung beobachtet werden. Dennoch weist für die Kupferpartikelgröße 5 μm nicht der Verbund mit 20 Gew.% den höchsten Rissausbreitungswiderstand auf. Zurückzuführen ist dies auf die sich verändernde Bauteilstruktur des Materials, wie bereits in Kapitel 6.2.3 identifiziert wurde. Eine auf das Kupferpulver zurückzuführende Zähigkeitssteigerung durch Rissablenkung und Rissverzweigung ist für die Partikelgröße von 5 μm nicht zu verzeichnen.

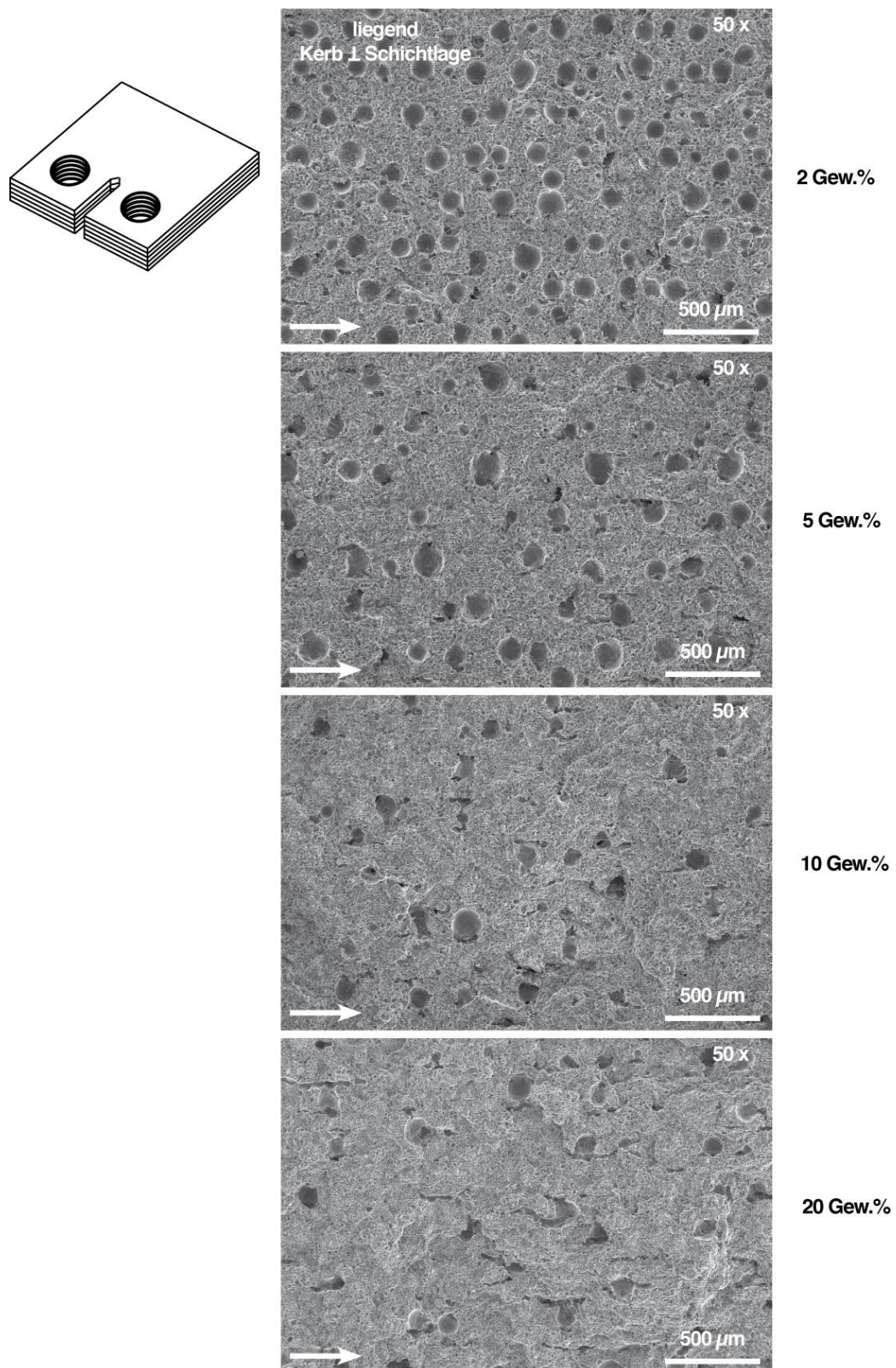


Abbildung 77 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen aus dem Ermüdungsrisssausbreitungsversuch an PA 2210 FR mit 2, 5, 10 und 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 µm ($E_v = 0,28 \text{ J/mm}^3$) (Bereich des stabilen Risswachstums). Der Pfeil gibt die Rissfortschrittsrichtung an.

Eine Verdopplung der Kupferpartikelgröße auf 10 μm führt für 5, 10 als auch 20 Gew.% zu mit dem Reinmaterial vergleichbaren Ermüdungseigenschaften. Die Unterschiede in den kritischen Spannungsintensitäten im Vergleich zum Reinmaterial betragen 2 – 5 % und fallen damit deutlich geringer aus als für die Kupferpartikelgröße 5 μm . Der Beginn des Rissfortschritts wird jedoch stärker beeinflusst. Dieser wird für 20 Gew.% um 16 % und für 5 % sogar um rund 19 % zu höheren Werten verschoben.

Eine weitere Erhöhung der Kupferpartikelgröße auf 32 μm zeigt zunächst einen Einfluss auf den Beginn des Rissfortschritts. Dieser verschiebt sich für die Verbunde mit 5 und 10 Gew.% deutlich zu geringeren Werten. Für die Verbunde mit 5 und 10 Gew.% sind zudem geringere kritische Spannungsintensitäten ΔK_{krit} bei gleichbleibender Rissausbreitungsgeschwindigkeit zu verzeichnen. Für den Verbund mit 20 Gew.% wird hingegen ein zum Reinmaterial vergleichbarer Rissbeginn ermittelt. Darüber hinaus ist eine Erhöhung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors um ~ 3 % ersichtlich.

Die größte Kupferpartikelgröße von 63 μm führt bei Einbringung in PA 2210 FR für alle Füllstoffgehalte zu höheren kritischen Spannungsintensitäten. Für den Verbund mit 5 Gew.% erhöht sich die kritische Spannungsintensität um rund 5 %. Für die Verbunde mit 10 und 20 Gew.% fällt der Unterschied mit rund 11 – 12 % deutlich höher aus. Der Beginn des Rissfortschritts verschiebt sich jedoch für alle Verbunde um rund 8 % zu geringeren Werten. Von einer Verbesserung der Risszähigkeit kann daher nur bedingt ausgegangen werden. Es zeichnet sich ganz leicht die Tendenz ab, dass sich der Riss aufgrund der Kupferpartikel und anderen Werkstoffinhomogenitäten etwas langsamer im Material ausbreitet. Anhand der Zugversuche wurden zudem für die PA 2210 FR-Kupfer-Verbunde mit der Kupferpartikelgröße 63 μm bereits eine höhere Dehnung ermittelt. Folglich weist dieser Verbund trotz hoher Porosität in den anderen Bereichen eine etwas höhere Zähigkeit in den Volumenelementen und Grenzschichten auf.

6.2.4.2 Kupferverbunde auf Basis von Vestamid X7166

Der Einfluss von Kupferpartikeln auf die Ermüdungseigenschaften von kryogen gemahlenem Vestamid X7166 ist in Abbildung 78 beispielhaft anhand des Ermüdungsrisssausbreitungsdiagramms des Verbundes aus Vestamid X7166 mit 2 Gew.% Kupferpartikeln in der Partikelgröße 5 μm dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikel-

größe $5\text{ }\mu\text{m}$ die kritische Spannungsintensität des kryogen gemahlene Vestamid X7166 um rund 12 % senken. Es wird nur ein $\Delta K_{\text{krit } 2\%\text{Cu}5}$ von rund $1,15\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ erreicht. Dies ist auf die beginnende Versprödung des Materials durch die Hinzugabe von Kupfer zurückzuführen, wie es auch für die statische Zugprüfung beobachtet wurde. Der Beginn des Rissfortschritts bleibt hingegen unbeeinflusst. Im Bereich der stabilen Rissausbreitung reduzieren die Kupferpartikel jedoch minimal die Rissausbreitungsgeschwindigkeit. Die Unregelmäßigkeiten im Material lenken die Rissausbreitungsfrent ab, sodass neue Bruchflächen entstehen und die während des Risswachstums dissipierte Energie leicht ansteigt. Die Streuung der Messpunkte fällt zudem etwas höher aus, was nach [130] auf einen ungleichförmigen Rissfortschritt hindeutet.

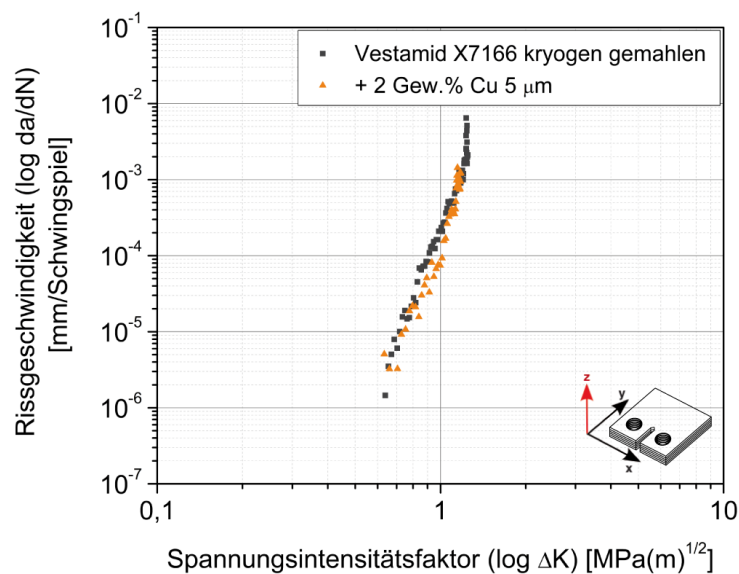


Abbildung 78 Einfluss von 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5\text{ }\mu\text{m}$ auf die Ermüdungseigenschaften von kryogen gemahlene Vestamid X7166 ($E_V = 0,28\text{ J/mm}^3$).

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche eines CT-Prüfkörpers aus kryogen gemahlene Vestamid X7166 mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5\text{ }\mu\text{m}$ ist in Abbildung 79 abgebildet. Der Vergleich mit der Bruchfläche des Reinmaterials in Abbildung 57 zeigt, dass durch Hinzugabe von Kupferpulver kaum eine Veränderung zu beobachten ist. Eine Rissablenkung durch Kupferpartikel und eine damit verbundene Zähigkeitssteigerung ist nicht zu verzeichnen. Beide Materialien weisen sehr spröde Bruchflächen auf. Für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 erhöht sich mit Hinzugabe des Kupferpulvers nicht erkennbar die Porosität in den Bruchflächen. Auch im Vestamid X7177-Kupfer-

Verbund lassen sich weiterhin einige sehr große, nicht aufgeschmolzene und teils gebrochene Polymerpartikel erkennen, die jedoch eine Rissablenkung bewirken könnten. Zudem sind weiterhin keine Sekundärrisse zu verzeichnen. Dieses Phänomen tritt somit nur für die Polyamid 12-Kupfer-Verbunde auf Basis von PA 2210 FR sowie für das Reinmaterial auf. Dies lässt den Rückschluss zu, dass für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 der Unterschied zwischen Volumenelementen und Grenzschichten geringer ausfällt als für PA 2210 FR.

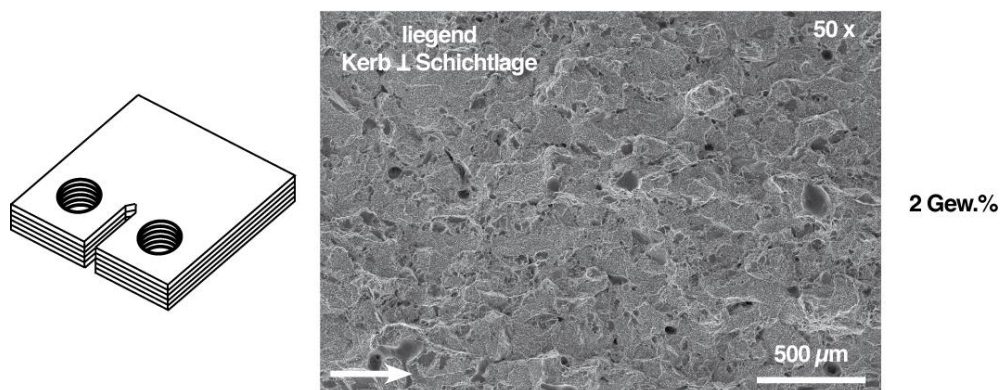


Abbildung 79 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen aus dem Ermüdungsrisssausbreitungsversuch an kryogen gemahlenen Vestamid X7166 mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 µm (Bereich des stabilen Risswachstums). Der Pfeil gibt die Rissfortschrittsrichtung an.

6.3 Schaltungsträgerspezifische Untersuchungen

6.3.1 Laserdirektstrukturierung und Metallisierung

Aus den erstellten Pulvermischungen (vgl. Kapitel 5.1) werden zunächst selektiv lasergesinterte Plattenprüfkörper ($100 \times 100 \times 3 \text{ mm}^3$) erstellt und dann wie in Kapitel 5.8 beschrieben laseraktiviert und entsprechend Kapitel 5.9 metallisiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind zusammenfassend in Tabelle 18 dargestellt.

Dabei lässt sich zunächst erkennen, dass der zur Metallisierung notwendige Füllstoffgehalt mit Reduzierung der Partikelgröße sinkt. Hilarius [62] beschrieb in seiner Studie, dass sich mit Veränderung des Radius des Füllstoffs auch die Partikelanzahl, der Partikelabstand zueinander sowie die Gesamtoberfläche aller Partikel verändert (vgl. Kapitel 2.2.2).

Tabelle 18 Metallisierungsergebnisse der selektiv laseraktivierten Plattenprüfkörper aus Polyamid 12-Kupfer-Verbunden (metallisierbar: ✓, nicht metallisierbar: ✕).

Bezeichnung	Cu CH UF 5				Cu CH UF 10			Rogal Cu 32			Rogal Cu 63		
Korngröße [μm]	5				10			32			63		
Füllstoffgehalt [Gew.%]	2	5	10	20	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Metallisierung PA 2210 FR	✓	✓	✓	✓	✕	✕	✓	✕	✕	✕	✕	✕	✕
Metallisierung Vestamid X7166	✕	✕	✕										

Unter Verwendung von Gleichung (20) werden für die Konzentrationen aus Tabelle 18 die Anzahl an Partikeln in einem Volumen von 1 cm^3 berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 80 dargestellt.

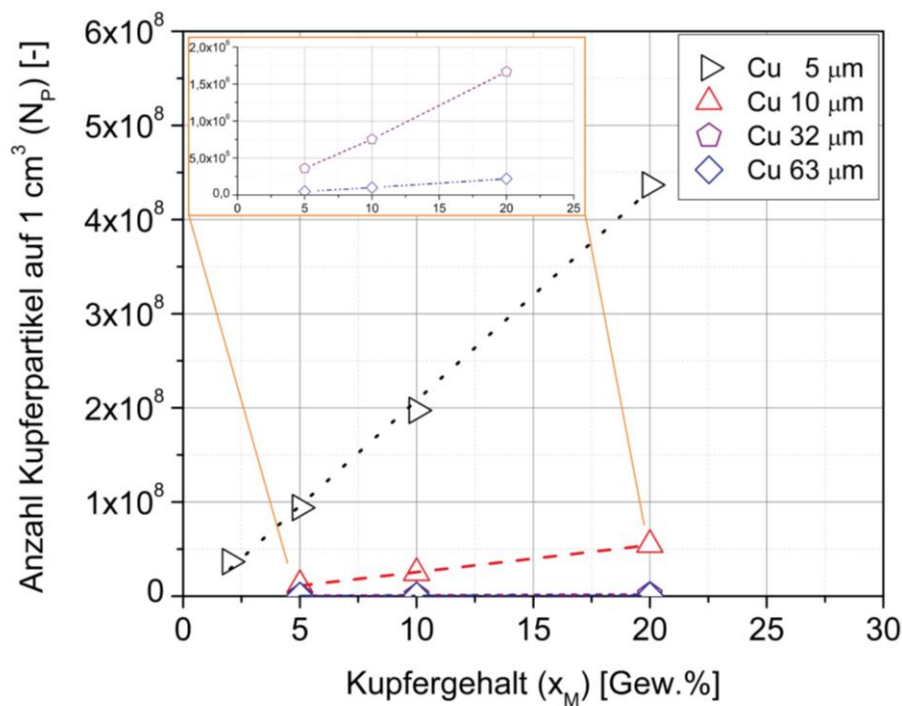


Abbildung 80 Anzahl der Kupferpartikel in 1 cm^3 Prüfkörper in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration und der Partikelgröße.

Demnach liegen bei kleinen Kupferpartikelgrößen wie 5 und $10 \mu\text{m}$ in 1 cm^3 Prüfkörper deutlich mehr Partikel vor, als es für die Kupferpartikelgrößen 32 und $63 \mu\text{m}$ der Fall ist. Folglich stehen bei den kleineren Kupferpartikelgrößen in 1 cm^3 auch mehr Kupferpartikel für die La-

seraktivierung und Metallisierung zur Verfügung. Somit sind die Chancen von Wechselwirkungen und die Ausbildung von Kupferleitpfaden deutlich höher. Mit den Kupferpartikelgrößen 32 und 63 μm lassen sich, unter Berücksichtigung der höchsten Packungsdichten, auf 1 cm^3 derart hohe Partikelanzahlen nicht erzielen.

Nach Abbildung 80 liegen für die Verbunde aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm beziehungsweise mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 10 μm vergleichbare Partikelanzahlen vor. Beide Verbunde können erfolgreich metallisiert werden (vgl. Tabelle 18). Die Verbunde mit Kupferpulver in den Partikelgrößen 32 beziehungsweise 63 μm liegen unterhalb dieser Partikelanzahlen und konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht metallisiert werden. Es liegen nicht ausreichend Partikel in definierten Abständen zueinander vor, um ein ausreichendes Netzwerk für die Metallisierung zu bilden.

Um einen Einblick zu bekommen, was bei der Laseraktivierung mit dem Material passiert, werden zunächst lichtmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 81 anhand einer Peelttestplatte aus dem Verbund aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 10 μm dargestellt.



Abbildung 81 Fotografie eines selektiv lasergesinterten Plattenprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 10 μm mit aktivierten und nicht aktivierten Bereichen (links) und eine lichtmikroskopische Detailaufnahme der verschiedenen Bereiche (rechts). Das selektive Lasersintern und die Laserdirektstrukturierung des Prüfkörpers erfolgten durch [289].

Dieser Plattenprüfkörper wurde im selektiven Lasersinterverfahren hergestellt und anschließend mittels Nd: YAG-Laser selektiv laseraktiviert. Dies geschah für das in Abbildung 81 gewählte Beispiel mit einer Pulsfrequenz $f = 3 \text{ kHz}$, einer Scangeschwindigkeit $v_s = 100 \text{ mm/s}$, einem Scanlinienabstand $h_s = 50 \mu\text{m}$, einer Laserleistung $P_L = 95 \% \approx 3,17 \text{ W}$

und der Belichtungszahl $n = 1$ [289]. In der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 81 lassen sich im aktivierten Bereich verstärkt Längslinien bedingt durch die Laseraktivierung erkennen. Eine erhöhte Anreicherung von Kupferpartikeln im aktivierten Bereich kann anhand der lichtmikroskopischen Aufnahme nicht festgestellt werden.

Aus diesem Grund werden im nächsten Schritt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an einem laserdirektstrukturierten Plattenprüfkörper aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $10\text{ }\mu\text{m}$ durchgeführt, deren Felder in Reihe 2 mit identischen Laserparametern (Pulsfrequenz von $f = 3\text{ kHz}$, einer Scangeschwindigkeit $v_s = 100\text{ mm/s}$, einem Scanlinienabstand $h_s = 50\text{ }\mu\text{m}$, einer Laserleistung $P_L = 95\text{ \%} \approx 3,17\text{ W}$ und der Belichtungszahl $n = 1$) [289] behandelt wurden. Die Felder in Reihe 1 wurden mit einer Pulsfrequenz von $f = 2\text{ kHz}$, einer Scangeschwindigkeit $v_s = 75\text{ mm/s}$, einem Scanlinienabstand $h_s = 50\text{ }\mu\text{m}$, einer Laserleistung $P_L = 95\text{ \%} \approx 3,17\text{ W}$ und der Belichtungszahl $n = 1$ behandelt [289]. Abbildung 82 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dieses Plattenprüfkörpers im Sekundärelektronenkontrast (SEI) und im Rückstreuelektronenkontrast (BSE).

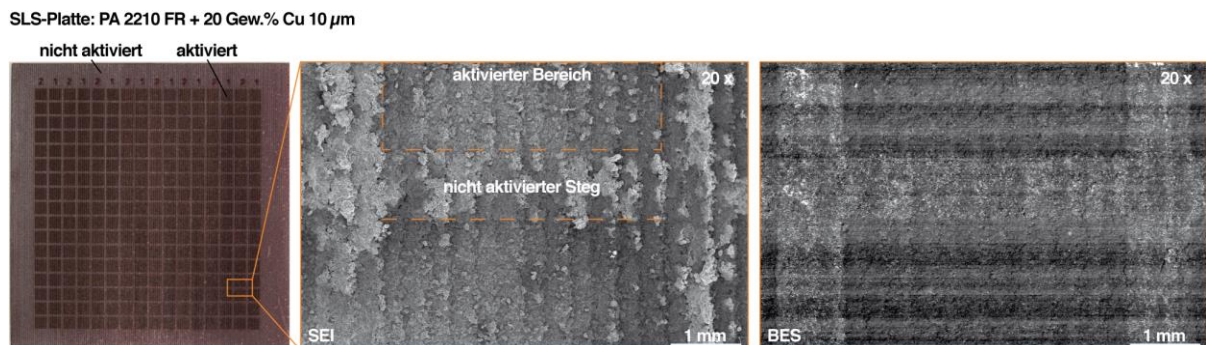


Abbildung 82 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche eines selektiv laserge-sinterten Plattenprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $10\text{ }\mu\text{m}$ (Fotographie links) im Sekundärelektronenkontrast (mittig) und Rückstreuelektronenkontrast (rechts). Die Platte wurde laserdirektstrukturiert, sodass aktivierte Bereiche und nicht aktivierte Stege vorliegen. Das selektive Lasersintern und die Laserdirektstrukturierung des Prüfkörpers erfolgten durch [289] und die Metallisierung durch [308].

Sekundärelektronen haben eine Energie von nur einigen Elektronenvolt, sodass sie nur aus den obersten Nanometern der Oberfläche stammen und somit die Topographie des Objektes abbilden. In der Aufnahme mit Sekundärelektronenkontrast lassen sich daher deutlich die bereits in Abbildung 81 ersichtlichen Längslinien in den aktivierten Bereichen erkennen. Dar-

über hinaus zeigen sich durch den Rückstreuелектроненkontrast deutliche Materialkontraste in der Aufnahme. Schwerere Elemente sorgen in der Regel für eine stärkere Rückstreuung, so dass diese Bereiche hell erscheinen und Bereiche mit leichteren Elementen dunkler. In der Aufnahme mit Rückstreuелектроненkontrast verursachen die nicht aktivierten Stege eine stärkere Rückstreuung und erscheinen dadurch heller, wohingegen die aktivierten Bereiche dunkel erscheinen. Dies würde bedeuten, dass in den nicht aktivierten Stegen mehr schwerere Elemente, wie Kupfer, vorliegen, als in den aktivierten Bereichen. Allerdings können Kontrastunterschiede auch durch eine sehr raue Topographie vorgetäuscht werden, wie sie für die selektiv lasergesinterten Prüfkörper nachweislich vorliegt (vgl. Abbildung 41).

Im nächsten Schritt wird daher eine energiedispersive Röntgenspektroskopie in Form einer Flächen-Auswertung (engl. mapping) an dem in Abbildung 82 dargestellten Plattenprüfkörper durchgeführt. Die graphische Auswertung ist in Abbildung 83 dargestellt.

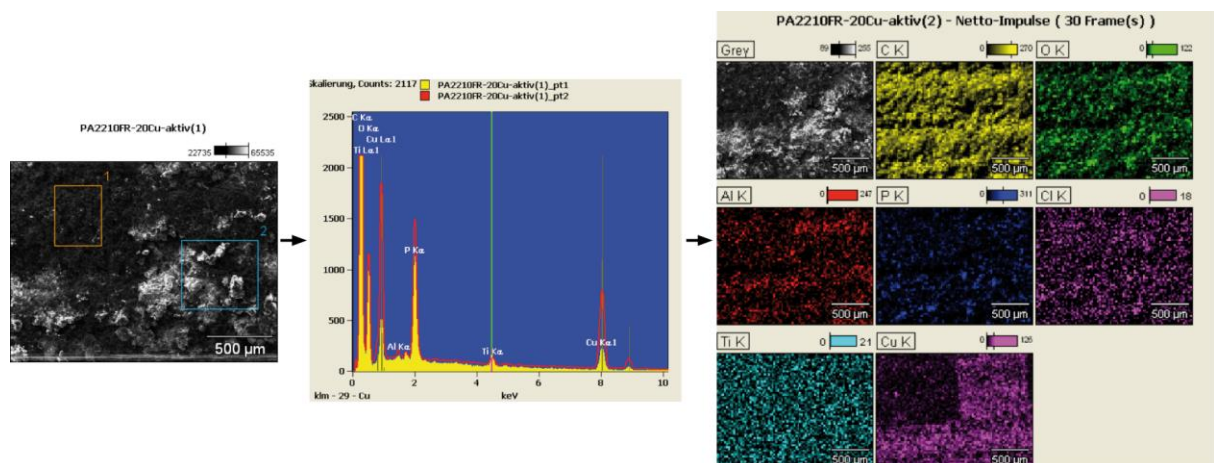


Abbildung 83 Graphische Flächen-Auswertung (engl. mapping) der energiedispersiven Analyse am aktivierten Bereich und am nicht aktivierten Steg eines selektiv lasergesinterten Plattenprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 10 µm. Das selektive Lasersintern und die Laserdirektstrukturierung des Prüfkörpers erfolgten durch [289].

Die quantitative Auswertung der energiedispersiven Analyse des in Abbildung 83 aufgeführten Plattenprüfkörpers ist in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19 Quantitative Auswertung der energiedispersiven Analyse am aktivierten Bereich und am nicht aktivierten Steg eines selektiv lasergesinterten Plattenprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 10 µm. Alle Angaben sind in Gewichtsprozent.

Chemisches Element	C – K	O – K	Al – K	P – K	Ti – K	Cu – K
Aktivierter Bereich	83,76	9,81	0,08	2,18	0,46	3,71
Nicht aktivierter Bereich	77,96	8,97	0,11	2,41	0,37	10,17

Die Flächen-Auswertung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie zeigt, dass die nicht aktivierten Stege mit 10,17 Gew.% eine höhere Kupferkonzentration aufweisen als die aktivierten Bereiche mit 3,71 Gew.%. Damit ist die Kupferkonzentration in den aktivierten Bereichen um rund 64 % geringer als in den nicht aktivierten Stegen. Dennoch können die aktivierten Bereiche erfolgreich selektiv metallisiert werden. Ein Beispiel für die selektive Metallisierung ist in Abbildung 84 dargestellt.

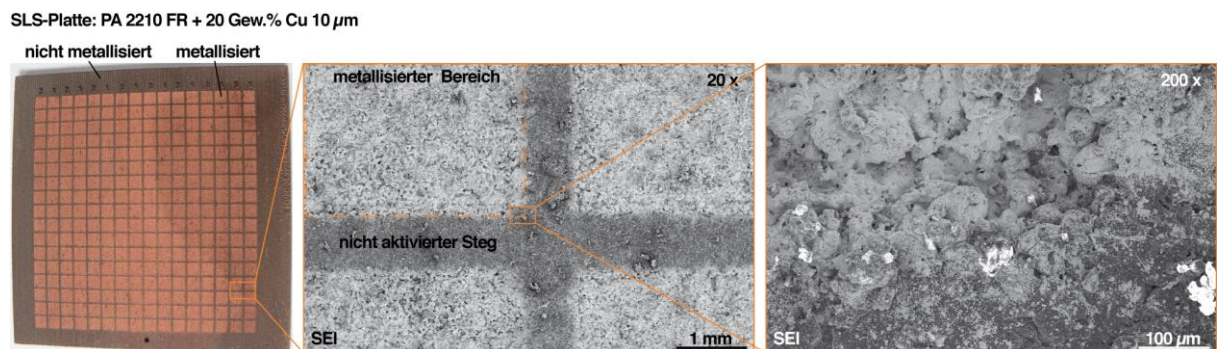


Abbildung 84 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines durch selektives Lasersintern aufgebauten, laseraktivierten und anschließend selektiv metallisierten Plattenprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 10 µm. Das selektive Lasersintern und die Laserdirektstrukturierung des Prüfkörpers erfolgten durch [289] und die Metallisierung durch [308].

Dabei handelt es sich um die metallisierte Variante des in Abbildung 82 dargestellten laseraktivierten Plattenprüfkörpers. Die Aufnahme lässt eine flächendeckende Kupferschicht in den aktivierten Bereichen erkennen. Die nicht aktivierten Stege werden hingegen nicht metallisiert, obwohl sie der energiedispersiven Röntgenspektroskopie nach einen höheren Kupfergehalt aufweisen als die aktivierten Bereiche. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie ist stark abhängig von der verwendeten Beschleunigungsspannung (20 keV) und der Größe des

betrachteten Bereiches sowie der Auswertungsmethode. Betrachtet man den identischen Ausschnitt als Linien-Auswertung (engl. line-scan), so ergeben sich die in Abbildung 85 dargestellten Diagramme.

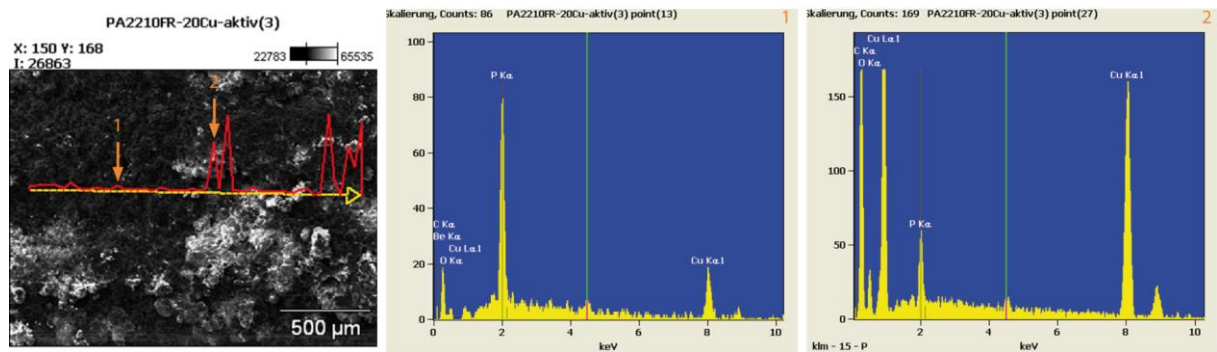


Abbildung 85 Graphische Linien-Auswertung (engl. line-scan) der energiedispersiven Analyse am aktivierten Bereich und am nicht aktivierten Steg eines selektiv lasergesinterten Plattenprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 10 µm. Das selektive Lasersintern und die Laserdirektstrukturierung des Prüfkörpers erfolgten durch [289].

Diese lassen nämlich ein Kupferkonzentrationsgefälle vom aktivierten Bereich, über den Steg, bis hin zum nächsten aktivierten Bereich erkennen. Die höchste Kupferkonzentration liegt demnach jeweils an den Übergängen vom aktivierten Bereich zum Steg bzw. umgekehrt vor. Dies würde bedeuten, dass die Metallisierung an freigelegten Metallkeimen im Übergangsbereich beginnt und sich dann in die aktivierte Fläche hinein ausbreitet. Betrachtet man die nachfolgenden metallisierten Plattenprüfkörper in Abbildung 87, Abbildung 89 und Abbildung 90, so lässt sich dies anhand der nur teilweise metallisierten Bereiche erkennen. Die Ränder der aktivierten Fläche sind bereits metallisiert aber das Flächeninnere noch nicht, da die vollflächige Metallisierung wiederum abhängig von den gewählten Laserparametern ist.

In einem weiteren Schritt wird abschließend die Annahme untersucht, dass der Energieeintrag während der Laseraktivierung ausreichend hoch sein könnte, um die oberflächennahen Kupferpartikel zu verdampfen. Dadurch könnte sich ein nanoskaliger Kupferfilm auf der Oberfläche bilden. Aus diesem Grund werden im nächsten Schritt transelektronenmikroskopische Aufnahmen eines laseraktivierten Plattenprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 10 µm angefertigt. Diese sind in Abbildung 86 dargestellt.

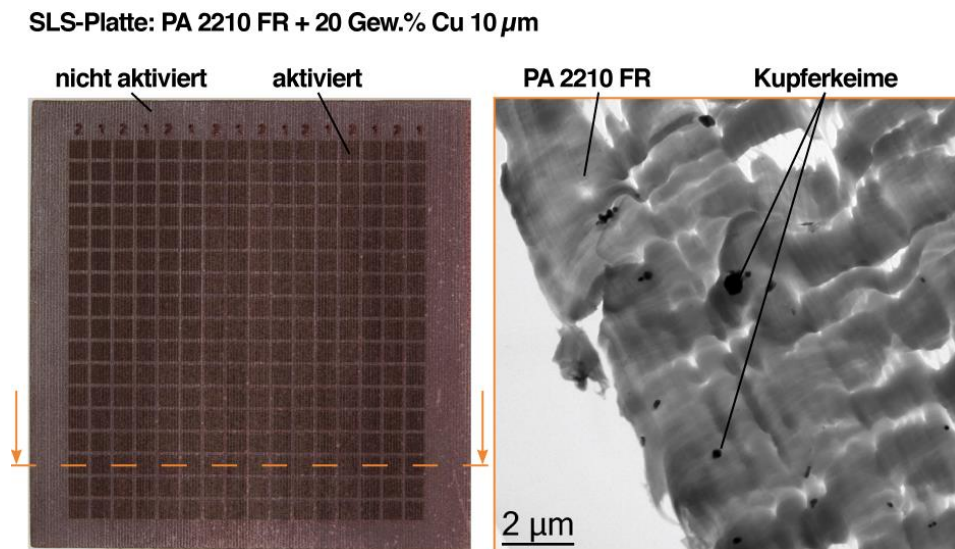


Abbildung 86 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Querschnittsoberfläche des laseraktivierten Bereichs eines im selektiven Lasersinterverfahren aufgebauten Plattenprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 20 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 10 μm . Das selektive Lasersintern und die Laserdirektstrukturierung des Prüfkörpers erfolgten durch [289].

Es handelt sich hierbei um den Plattenprüfkörper aus Abbildung 82. Die Parameter für die Laseraktivierung sind somit identisch (Felder in Reihe 2: Pulsfrequenz $f = 3 \text{ kHz}$, Scangeschwindigkeit $v_s = 100 \text{ mm/s}$, Scanlinienabstand $h_s = 50 \mu\text{m}$, Laserleistung $P_L = 95 \% \approx 3,17 \text{ W}$, Belichtungszahl $n = 1$ und Felder in Reihe 1: Pulsfrequenz $f = 2 \text{ kHz}$, Scangeschwindigkeit $v_s = 75 \text{ mm/s}$, Scanlinienabstand $h_s = 50 \mu\text{m}$, Laserleistung $P_L = 95 \% \approx 3,17 \text{ W}$, Belichtungszahl $n = 1$) [289]. Anhand der Aufnahme lässt sich jedoch kein Kupferfilm durch sublimierte Kupferpartikel nachweisen. Dafür sind jedoch oberflächennahe Bruchstücke von Kupferpartikeln [42, 46] in der Größenordnung von unterhalb $0,2 \mu\text{m}$ zu erkennen, die als Keime für die Metallisierung dienen können. Wie von Borges et al. [46] beschrieben, wird durch den Nd:YAG-Laser eine dünne Schicht abgetragen und Metallkeime abgespalten. Dadurch werden diese freigelegt und sind katalytisch aktiv, um als Keime für das Wachstum der Metallisierung zu dienen. Dies wurde beispielsweise auch von Heiniger et al. [42] und der LPKF Laser & Electronics AG [3] beobachtet. Die Aktivierung und selektive Metallisierung muss auf ein komplexes Wechselspiel der während der Laseraktivierung verwendeten Parameter wie Scangeschwindigkeit, Scanlinienabstand, Laserleistung, Pulsfrequenz und Prozesszeit zurückgeführt werden. Ein Beispiel für eine erfolgreiche Aktivierung und Metallisierung ist in Abbildung 87 anhand des Verbundes aus PA 2210 FR mit 2 Gew.%

Kupferpulver in der Partikelgröße $5\text{ }\mu\text{m}$ dargestellt. Der aufgeführte Plattenprüfkörper wurde mittels Nd: YAG-Laser mit einer Laserleistung $P_L = 100\% \approx 3,28\text{ W}$ und einer Pulsfrequenz $f = 6\text{ kHz}$ mit variierten Scanlinienabständen h_s und Scangeschwindigkeiten v_s laseraktiviert [289].

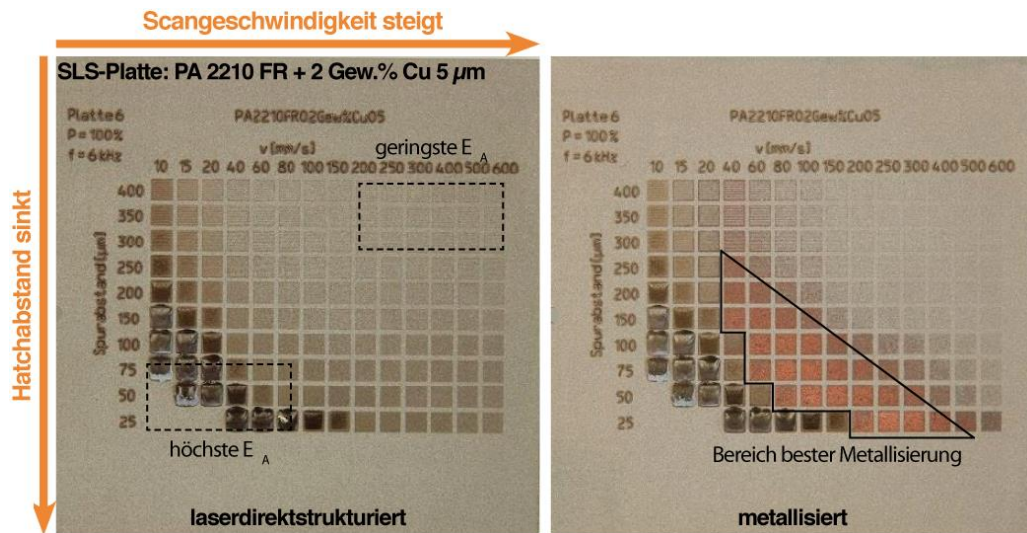


Abbildung 87 Auswertung der Laseraktivierung (links) und Metallisierung (rechts) anhand eines selektiv lasergesinterten Plattenprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Cu $5\text{ }\mu\text{m}$. Eingezeichnet sind die Gebiete höchster und geringster Flächenenergiedichte (E_A) sowie der Bereich bester Metallisierung. Die Pulsfrequenz betrug 6 kHz und die Laserleistung $3,28\text{ W}$. Das selektive Lasersintern und die Laserdirektstrukturierung des Prüfkörpers erfolgten durch [289] und die Metallisierung durch [308].

Die Aufnahme des metallisierten Plattenprüfkörpers zeigt deutlich, dass es Bereiche gibt in denen die Oberfläche gut metallisiert (vgl. Bereich bester Metallisierung) und Bereiche in denen die Oberfläche nicht metallisiert. Letzteres geschieht, wenn die Flächenenergiedichte beispielsweise zu hoch oder aber zu niedrig ist. So führt eine zu hohe Flächenenergiedichte zur Zersetzung des Materials wohingegen eine zu niedrige Flächenenergiedichte das Material nicht ausreichend aufschmilzt um Kupferpartikel freizulegen.

Entsprechend Formel (1) aus Kapitel 2.4 kann die Flächenenergiedichte berechnet werden. Die Ergebnisse für den in Abbildung 87 dargestellten Plattenprüfkörper sind in Tabelle 20 gelistet.

Tabelle 20 Berechnete Flächenenergiedichten zur Parameterstudie an einem laseraktivierten Plattenprüfkörper aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm . Bei der Laseraktivierung betrug die Laserleistung $P_L = 100\% \approx 3,28\text{ W}$ und die Pulsfrequenz $f = 6\text{ kHz}$. Die Scangeschwindigkeit v_s und der Spurabstand h_s wurden entsprechend der Tabelle variiert. (grün: sehr gute Metallisierung; gelb: gute Metallisierung; orange: teilweise Metallisierung; rot: keine Metallisierung).

	Scangeschwindigkeit (v_s) [mm/s]														
		10	15	20	40	60	80	100	150	200	250	300	400	500	600
Spurabstand (h_s) [μm]	400	0,82	0,55	0,41	0,21	0,14	0,10	0,08	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01
	350	0,94	0,63	0,47	0,23	0,16	0,12	0,09	0,06	0,05	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02
	300	1,09	0,73	0,55	0,27	0,18	0,14	0,11	0,07	0,06	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02
	250	1,31	0,88	0,66	0,33	0,22	0,17	0,13	0,09	0,07	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02
	200	1,64	1,09	0,82	0,41	0,27	0,21	0,17	0,11	0,08	0,07	0,06	0,04	0,03	0,03
	150	2,19	1,46	1,09	0,55	0,36	0,27	0,22	0,15	0,11	0,09	0,07	0,06	0,04	0,04
	100	3,28	2,19	1,64	0,82	0,55	0,41	0,33	0,22	0,16	0,13	0,11	0,08	0,07	0,06
	75	4,37	2,92	2,19	1,09	0,73	0,55	0,44	0,29	0,22	0,18	0,15	0,11	0,09	0,07
	50	6,56	4,37	3,28	1,64	1,09	0,82	0,66	0,44	0,33	0,26	0,22	0,16	0,13	0,11
	25	13,1	8,75	6,56	3,28	2,19	1,64	1,31	0,88	0,66	0,53	0,44	0,33	0,26	0,22

Mit den in rot markierten Flächenenergiedichten wird bei dem Verbund aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm keine Metallisierung erzielt. Die Flächenenergiedichte war entweder zu hoch wie im linken, unteren Bereich oder aber zu gering wie im rechten, oberen Bereich. Die orange markierten Flächenenergiedichten führen teilweise zur Metallisierung der Oberfläche an signifikanten Punkten wie der Flächenbegrenzung. Mit den gelb und grün markierten Flächenenergiedichten werden hingegen gute Metallisierungsergebnisse erzielt. Bei den grün markierten Flächenenergiedichten werden in Widerstandsmessungen [307] Widerstände von 0 Ω erreicht und für die gelb markierten Flächenenergiedichten Widerstände von 0,1 Ω . Demnach wird für diesen PA 2210 FR-Kupfer-Verbund eine Flächenenergiedichte von 0,15 bis 0,82 J/mm^2 zur Aktivierung benötigt um Kupferpartikel freizulegen, die als Metallisierungskeime für die anschließende Metallisierung dienen können.

Die weitere Betrachtung der berechneten Flächenenergien zeigt allerdings, dass es Bereiche mit verschiedenen Parametern jedoch mit identischer Flächenenergiedichte gibt, von denen sich aber nicht beide gleich gut metallisieren lassen. So wird mit einer Scangeschwindigkeit

von 100 mm/s und einem Spurabstand von 50 μm eine gute Metallisierung erzielt, wohingegen mit einer Scangeschwindigkeit von 20 mm/s und einem Spurabstand von 250 μm kein ausreichendes Ergebnis erzielt wird, obwohl in beiden Fällen eine identische Flächenenergiedichte vorliegt. So können eine zu hohe Scangeschwindigkeit oder aber ein zu großer Spurabstand die Metallisierung negativ beeinflussen, da die lokale Einwirkung auf das Material gegebenenfalls zu kurz ist. Dies führt zu dem Schluss, dass noch weitere Faktoren und Parameter bei der Laseraktivierung eine entscheidende Rolle spielen. Zu diesen Faktoren zählen beispielsweise die homogene Verteilung der Kupferpartikel in der Polymermatrix, darunter besonders die Verteilung oberflächennaher Kupferpartikel. Diese sind für die Laseraktivierung entscheidend, da sie bei der Aktivierung mit ausreichender Flächenenergiedichte freigelegt werden und somit als Metallisierungskeime dienen.

Domberg [307] untersuchte in seiner Bachelorarbeit beispielsweise die Prozesszeit. Demnach wurde für den Parametersatz mit $v_s = 100 \text{ mm/s}$ und $h_s = 50 \mu\text{m}$ eine Prozesszeit von $t_p = 3,26 \text{ s}$ berechnet. Im Vergleich dazu ergibt sich nach [307] für den Parametersatz mit $v_s = 20 \text{ mm/s}$ und $h_s = 250 \mu\text{m}$ eine Prozesszeit von 3,21 s. Damit ist die Prozesszeit um 0,05 s kürzer. Folglich könnte diese Zeit als Wirkzeit fehlen, um ausreichend Kupferpartikel als Metallisierungskeime freizulegen.

Der eigentliche Vorgang der Metallisierung hat natürlich auch einen erheblichen Einfluss auf das Metallisierungsergebnis. Darunter sind besonders die Parameter: Badtemperatur, Expositionszeit, Badzusammensetzung und vorangehende Reinigungsprozesse einflussreich. In diesem Zusammenhang spielt die Oberflächenbeschaffenheit der selektiv lasergesinterten und laseraktivierten Prüfkörper eine entscheidende Rolle, da dadurch die Eindring-/ Wirkungstiefe des Badmediums beeinflusst wird.

In Abbildung 88 sind als Beispiel die maximale Rauheitsprofiltiefe und der arithmetische Mittenrauwert eines selektiv lasergesinterten Plattenprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm mit laseraktivierten und nicht aktivierten Bereichen dargestellt. Dieser Plattenprüfkörper wurde mit einer Volumenenergiedichte von $0,28 \text{ J/mm}^3$ im selektiven Lasersinterprozess erstellt und in einem nachfolgenden Prozess selektiv laseraktiviert. Die Laseraktivierung erfolgte mittels Nd:YAG-Lasersystem mit einer Pulsfrequenz von $f = 3 \text{ kHz}$, einer Scangeschwindigkeit $v_s = 100 \text{ mm/s}$, einem Spurabstand $h_s = 50 \mu\text{m}$, einer Laserleistung $P_L = 95 \% \approx 3,17 \text{ W}$ und der Belichtungszahl $n = 1$ [289].

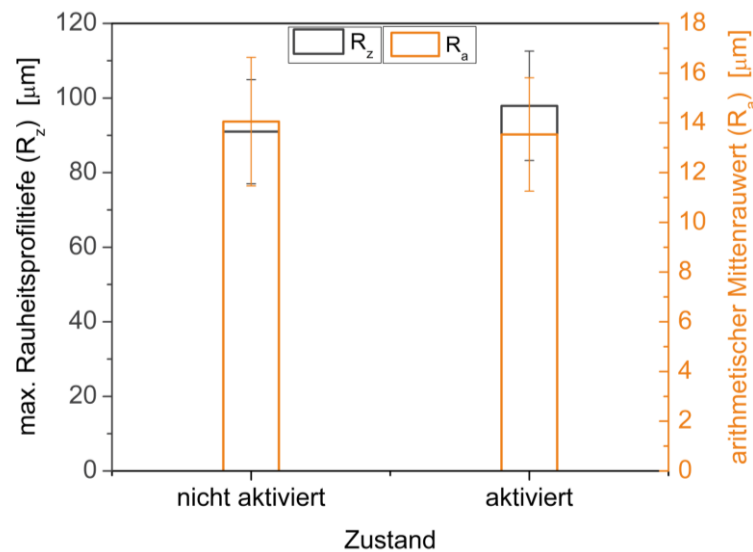


Abbildung 88 Vergleich der maximalen Rauheitsprofiltiefe (schwarz) und des arithmetischen Mittenrauwertes (orange) eines selektiv lasergesinterten Plattenprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm im laseraktivierten und nicht aktivierten Zustand [289].

Der Vergleich in Abbildung 88 zeigt, dass sich die maximale Rauheitsprofiltiefe des Plattenprüfkörpers durch die Laseraktivierung um rund 5 % erhöht [289]. Der arithmetische Mittenrauwert sinkt hingegen um rund 10 % [289]. Die Unterschiede sind zwar nicht signifikant, dennoch beeinflusst die Rauheit deutlich die Metallisierung, wie es das Beispiel eines Plattenprüfkörpers aus dem kryogen gemahlenen Vestamid X7166 mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm in Abbildung 89 zeigt. Dieser Plattenprüfkörper weist deutlich höhere Rauheitswerte auf als sein Pendant aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm . So ist die maximale Rauheitsprofiltiefe rund 42 % und der arithmetische Mittenrauwert rund 39 % höher als für den Plattenprüfkörper aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm . Wie in Abbildung 89 zu erkennen ist, kann der Plattenprüfkörper aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166 mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm nach Aufbringung des Parameterfeldes, das bei PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm zur erfolgreichen Metallisierung führt, nicht metallisiert werden. Dieses Verhalten ist auf die zu raue Prüfkörperoberfläche zurückzuführen, denn im Vergleich dazu kann der Verbund aus Vestamid X7166 mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm im spritzgegossenen Zustand erfolgreich aktiviert und metallisiert werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 90 dargestellt.

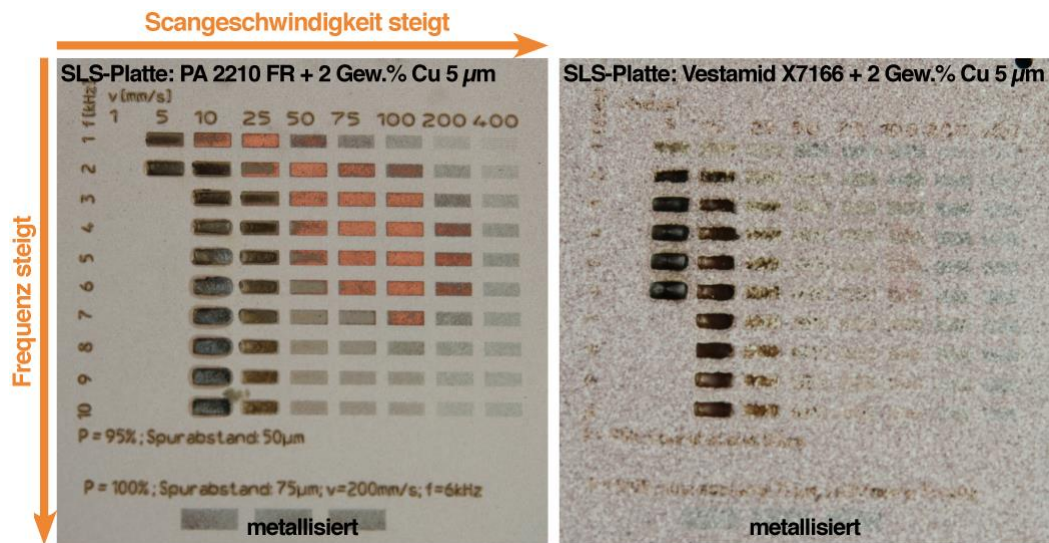


Abbildung 89 Metallisiertes Parameterfeld auf selektiv lasergesinterten (liegend flach, $0,28 \text{ J/mm}^3$), laseraktivierten und metallisierten Plattenprüfkörpern aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5 \mu\text{m}$ (links) und aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166 mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5 \mu\text{m}$ (rechts). Das selektive Lasersintern und die Laserdirektstrukturierung des Prüfkörpers erfolgten durch [289] und die Metallisierung durch [308].

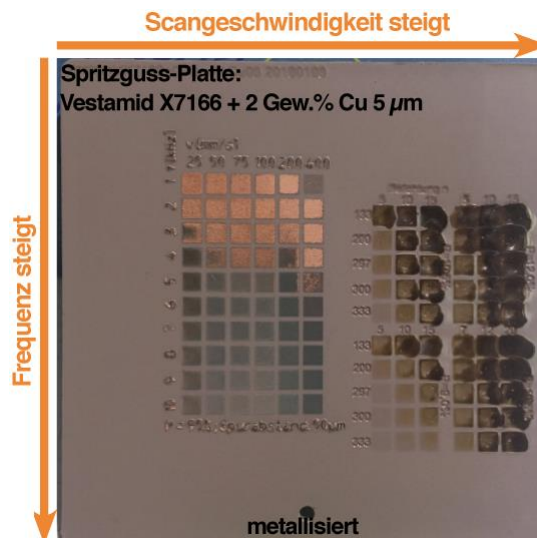


Abbildung 90 Spritzgegossener Plattenprüfkörper aus Vestamid X7166 mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5 \mu\text{m}$. Der Plattenprüfkörper wurde entsprechend dem aufgebrachten Parameterfeld laseraktiviert und anschließend metallisiert. Die Laserdirektstrukturierung des Prüfkörpers erfolgte durch [289] und die Metallisierung durch [308].

Dieser spritzgegossenen Plattenprüfkörper aus Vestamid X7166 mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5\text{ }\mu\text{m}$ weist sehr niedrige Rauheitswerte auf. So beträgt die maximale Rauheitsprofiltiefe $13,99 \pm 2,03\text{ }\mu\text{m}$ und der arithmetische Mittenrauwert $0,96 \pm 0,09\text{ }\mu\text{m}$ [289]. Auch Schmidt et al. [68] beobachteten Schwierigkeiten bei der Metallisierung bei zu hohen Rauheitswerten. Sie untersuchten daher Nachbehandlungsmethoden zur Verbesserung der Oberflächengüte.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen in diesem Kapitel einen deutlichen Trend zu kleinen Kupferpartikelgrößen. Eine vollflächige Metallisierung wird mit den Kupferpartikelgrößen $10\text{ }\mu\text{m}$ in einer Konzentration von 20 Gew.% und mit der Kupferpartikelgröße $5\text{ }\mu\text{m}$ in den Konzentrationen 20, 10, 5 und 2 Gew.% erzielt. Das ökonomisch und ökologisch sinnvollste System bildet dabei bei einem durchschnittlichen Preis von rund 70 €/kg für das Kupferpulver in der Partikelgröße $5\text{ }\mu\text{m}$ der Verbund aus PA 2210 FR mit 2 Gew.%.

Abschließend werden die anhand von Plattenprüfkörpern gewonnenen Ergebnisse zur Laseraktivierung und Metallisierung auf ein komplexeres Demonstratorbauteil angewendet, um die Übertragbarkeit zu prüfen. Dazu wird im ersten Schritt aus dem Verbund aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5\text{ }\mu\text{m}$ im selektiven Lasersinterprozess ein dreidimensionales Demonstratorbauteil gefertigt. Die Volumenenergiedichte beträgt dabei $0,28\text{ J/mm}^3$. Im zweiten Schritt wird dieses selektiv laseraktiviert. Die Laseraktivierung erfolgt mittels Nd:YAG-Lasersystem mit einer Pulsfrequenz von $f = 3\text{ kHz}$, einer Scangeschwindigkeit $v_s = 100\text{ mm/s}$, einem Spurabstand $h_s = 50\text{ }\mu\text{m}$, einer Laserleistung $P_L = 95\text{ \%} \approx 3,17\text{ W}$ und der Belichtungszahl $n = 1$ [289]. Abschließend wird im dritten Schritt der Demonstrator entsprechend Kapitel 5.9 metallisiert. Diese drei Verfahrensschritte zur Erstellung des Demonstratorbauteils „3D-Schaltungsträger“ sind in Abbildung 91 dargestellt.



Abbildung 91 Darstellung der Verfahrensschritte SLS-Bauteil, Laseraktivierung und Metallisierung anhand des Anwendungsbeispiels 3D-Schaltungsträger [289, 308].

Aufgrund des positiven Ergebnisses beziehen sich die folgenden schaltungsträgerspezifischen Untersuchungen auf Prüfkörper aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm in Gegenüberstellung mit dem Reinmaterial und dem Stand der Technik.

6.3.2 Haftfestigkeit

Im Folgenden wird die Haftfestigkeit zwischen dem thermoplastischen Substrat und der durch Aktivierung und Metallisierung erzeugten Kupferleiterbahnen (siehe Abbildung 92) an Plattenprüfkörpern betrachtet.

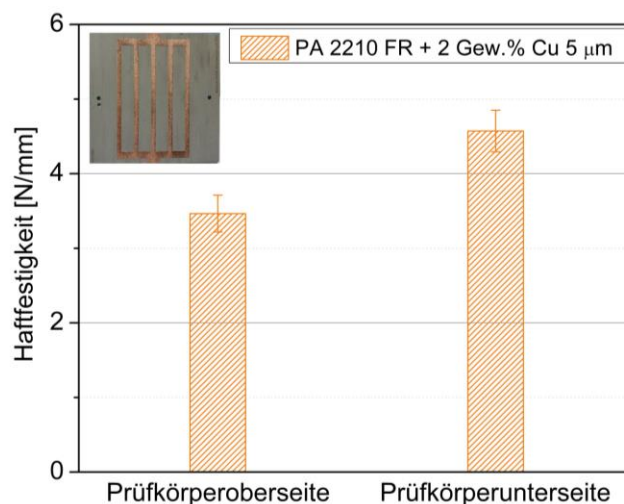


Abbildung 92 Einfluss der Prüfkörperseite auf die Haftfestigkeit der Leiterbahnen eines selektiv lasergesinterten Substrats aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm . Die Laserdirektstrukturierung des Prüfkörpers erfolgte durch [289] und die Metallisierung durch [308].

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Haftfestigkeit (Abschälkraft pro Leiterbahnbreite) mittels Schälversuch (vgl. Kapitel 5.7.4) quantitativ ermittelt. Die Prüfkörper sind mit einer Pulsfrequenz $f = 3 \text{ kHz}$, einer Scangeschwindigkeit $v_s = 100 \text{ mm/s}$, einem Spurabstand $h_s = 50 \text{ }\mu\text{m}$, einer Laserleistung $P_L = 95 \% \approx 3,17 \text{ W}$ und der Belichtungszahl $n = 1$ laseraktiviert [289] und anschließend entsprechend Kapitel 5.9 metallisiert und galvanisch nachverstärkt worden. Erstrebenswert ist dabei eine hohe Haftfestigkeit, um ein Ablösen der Kupferleiterbahnen während der Herstellungsprozesse sowie im späteren Gebrauch zu vermeiden. Für die Plattenprüfkörperoberseite wird eine Haftfestigkeit von $3,47 \pm 0,25 \text{ N/mm}$ und für die Plattenprüfkörperunterseite von $4,57 \pm 0,28 \text{ N/mm}$ ermittelt. Der Unterschied in den Prüfkörpersei-

ten ist auf den Unterschied in der Rauigkeit (vgl. Abbildung 41) zurückzuführen. Die maximale Rauheitsprofiltiefe der Prüfkörperunterseite ist rund 38 % höher als die der Prüfkörperunterseite. Die Metallisierung wird folglich beeinflusst. Die Haftfestigkeit ist nach Wiechmann [324] jedoch nicht nur von der Zugfestigkeit, dem Elastizitätsmodul des Substrates, dem Elastizitätsmodul der Kupferfolie und der Dicke der deformierten Substratschicht abhängig, sondern auch besonders von der Dicke der Kupferfolie. Je dicker und steifer die Kupferfolie, desto höher ist die Kraft, die aufgebracht werden muss, um die Kupferfolie in einem Winkel von 90° abzuziehen [11, 324].

Abbildung 93 zeigt beispielhaft lichtmikroskopische Aufnahmen der Draufsicht sowie des Querschnitts einer Kupferleiterbahn des Plattenprüfkörpers. Für die Plattenprüfkörperoberseite wird eine Leiterbahndicke von rund $105\ \mu\text{m}$ ermittelt und für die Plattenprüfkörperunterseite von rund $121\ \mu\text{m}$. Dabei muss jedoch die raue Oberfläche der Leiterbahn berücksichtigt werden. Die Leiterbahndicke auf der Plattenprüfkörperunterseite ist somit rund 15 % höher. Diese hohen Werte ergeben sich aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit und durch den Metallisierungsprozess.

SLS-Platte: PA 2210 FR + 2 Gew.% Cu $5\ \mu\text{m}$

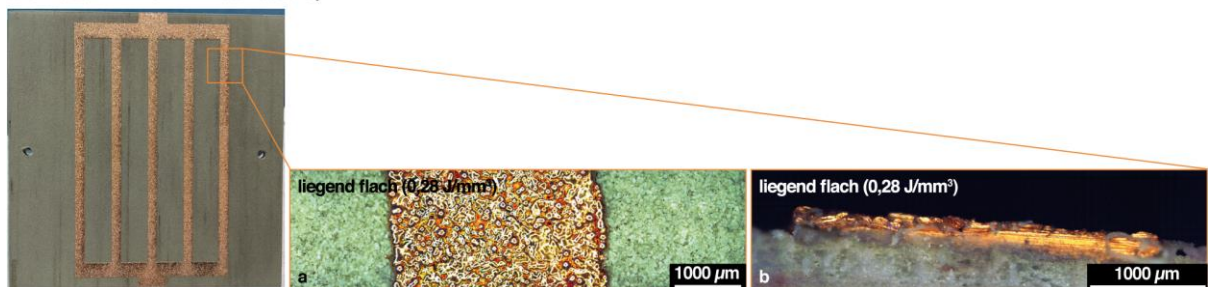


Abbildung 93 Lichtmikroskopische Draufsicht (a) und dazugehöriger Querschnitt (b) einer Kupferleiterbahn auf der Oberseite eines selektiv lasergesinterten Plattenprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5\ \mu\text{m}$. Die Laserdirektstrukturierung des Plattenprüfkörpers erfolgte durch [289] und die Metallisierung durch [308].

Normiert man die ermittelten Haftfestigkeiten auf die Leiterbahndicke von 105 bzw. $121\ \mu\text{m}$, so ergibt sich ein Wert von $33,05 \pm 2,38\ \text{N/mm}^2$ für die Plattenprüfkörperoberseite sowie ein Wert von $37,77 \pm 2,31\ \text{N/mm}^2$ für die Plattenprüfkörperunterseite. Daraus lässt sich schließen, dass die Rauigkeit nicht nur die Ausbildung der Leiterbahndicke beeinflusst, sondern sich auch auf die Haftfestigkeit auswirkt. Die Kupferpartikel sind bedingt durch den Fertigungs-

prozess zwischen den Polymerpartikeln eingebettet. Die Metallisierung beginnt an den durch die Laseraktivierung oberflächennah freigelegten Kupferpartikeln. An diesen Partikeln erfolgt zunächst ein Wachstum der Kupferschicht bis sich diese mit weiteren naheliegenden metallisierten Partikeln verbindet und letztendlich die vollständige Leiterbahn ausbildet. Dadurch ergeben sich zahlreiche Hinterschneidungen an denen sich die metallisierte Schicht verankern kann. Zudem wird durch die Laseraktivierung die Rauigkeit der Oberfläche des Kunststoffes noch minimal erhöht, die nachweislich Mikrokavitäten [3] aufweist, sodass sich das Kupfer während der Metallisierung mit der Oberfläche haftfest verankern kann. Dieser Sachverhalt ist in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 94 anhand der abgezogenen Unterseite einer Leiterbahn des in Abbildung 93 dargestellten Plattenprüfkörpers aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpartikel in der Partikelgröße 5 μm ersichtlich.

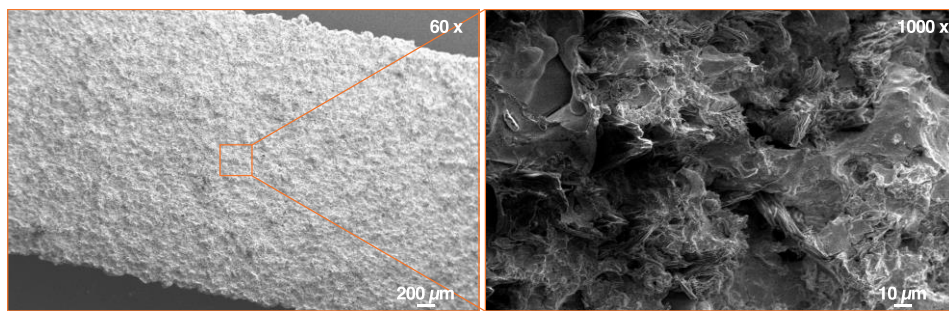


Abbildung 94 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Unterseite einer im Haftfestigkeitsversuch von einem Plattenprüfkörper aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm abgezogenen Leiterbahn (links) und deren Detailaufnahme (rechts).

Anhand der abgezogenen Leiterbahnunterseite ist zu erkennen, dass die mechanischen Verankerungen der Leiterbahn mit dem Polymer so hoch sind, dass die Polymermatrix kohäsiv bricht. Dabei kommt es zum interlaminaren Versagen der Polymermatrix des Plattenprüfkörpers. Somit ist die Haftfestigkeit in der Grenzfläche zwischen Leiterbahn und Plattenprüfkörper, bedingt durch mechanische und spezifische Adhäsion, höher als die intrinsische Festigkeit des selektiv lasergesinterten Plattenprüfkörpers. Dies wurde auch von Kniffka et al. [70] und Schmidt et al. [68] beobachtet. Diese Technologie ermöglicht somit sehr hohe Haftfestigkeiten ohne den Einsatz zusätzlicher Kleber zur Verbesserung der Haftfestigkeit.

Als Referenzen zur Beurteilung werden auch typische Haftfestigkeitswerte für LPKF-LDS®-strukturierte 3D-MIDs (vgl. Tabelle 21) als auch der in IPC-4101B [325] für 35 μm dicke

Kupferfolien angegebene Wert von 0,8 N/mm für starre Leiterplatten herangezogen. Jedoch ist wie zuvor erwähnt ein Vergleich aufgrund der unterschiedlichen Leiterbahndicken nur begrenzt möglich.

Tabelle 21 Mechanische Kennwerte des SLS-Pulver-Verbundes aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Cu 5 µm im Vergleich zu einem kommerziellen LDS-Kunststoff [45], dem Compound nach Gath et al. [69, 70] und dem Compound nach Schmidt et al. [68].

Eigenschaft	PA 6/ 6T MID [45]	PA 2200 + 4-8 Gew.% LDS-Additiv Typ 2 [70] *PA 2200 + 10 Gew.% LDS-Additiv Typ 4 [69]	PA 2200 + 5 Gew.% Al/SiO ₂ [68]	PA 2210 FR + 2 Gew.% Cu 5 µm
MID-Herstellung	Spritzguss	SLS	SLS	SLS
Bruchdehnung [%]	> 10	10 – 15	-	7 ± 1
Zugfestigkeit [MPa]	70	40 – 50	41 – 44	31 ± 3
E-Modul (Zug) [MPa]	3400	1500 – 2000	-	2258 ± 177
Dichte [kg/m ³]	1158	900 – 950	930 – 950	1020
Haftfestigkeit [N/mm]	> 1,2	*1 – 1,6 [71] [N/mm ²]	0,22 – 0,27 [N/mm ²]	3,47 ± 0,25 (oben) 4,57 ± 0,28 (unten)
Permittivitätszahl [-]	3,55	-	-	2,35 ± 0,12 (bei 1 GHz)
Dielektrischer Verlustfaktor [-]	0,0127 (bei 100 Hz)	-	-	0,0078 ± 0,0004 (bei 1 GHz)
Schmelzpunkt [°C]	295	172 – 180	172 – 180	172 – 180
CTE [ppm/K]	30 (x/y) [47] 50 (z) [47]	-	-	x: 127,34 ± 12,14 y: 124,98 ± 0,13 z: 117,74 ± 0,65
Leiterbahnbreite [µm]	200	-	3000	3000
Leiterbahnaufbau [µm]	4 Cu / 2 Ni / 0,1 Au	-	-	5 Cu / 50 – 100 Cu
Leiterbahndicke [µm]	6,1	*~ 8 [69]	30	~ 105 – 121

Normiert man den Referenzwert von 0,8 N/mm für starre Leiterplatten mit 35 µm dicker Kupferfolie, so erhält man einen Wert von 22,86 N/mm². Dieser Wert wird deutlich von den im Rahmen dieser Arbeit erzielten Haftfestigkeiten überschritten. Ein Vergleich der ermittelten Haftfestigkeitswerte mit dem in Tabelle 21 für einen spritzgegossenen Schaltungsträger aus

PA6/6T [45] angegeben Wert zeigt, dass deren auf die Leiterbahndicke normierte Haftfestigkeit von $196,72 \text{ N/mm}^2$ um 81 - 83 % unterschritten wird. Dies lässt sich unter anderem auch auf den Unterschied in den mechanischen Kennwerten zurückführen. Zum einen werden zwei grundsätzlich verschiedene Herstellungsprozesse verglichen und zum anderen zwei verschiedene Polymertypen. Darüber hinaus wird das LDS-Additiv durch den Compoundier- und Spritzgießprozess fest in die Polymermatrix eingebettet.

Der Vergleich der mechanischen Kennwerte (vgl. Tabelle 21) zeigt einen deutlichen Unterschied bedingt durch die verschiedenen Herstellungsverfahren. Der LDS-Kunststoff [45] wurde im Spritzgießprozess verarbeitet, wohingegen der PA 2210 FR-Kupfer-Verbund im Rahmen dieser Arbeit im selektiven Lasersinterprozess verarbeitet wird. Während im Spritzgießprozess der granulatformige Compound homogen unter Schereinwirkung aufgeschmolzen wird, wird im selektiven Lasersinterprozess (vgl. Kapitel 2.4) der pulverförmige Verbund schichtweise aufgetragen und nur lokal durch Laserstrahlung aufgeschmolzen. Die Bruchdehnung fällt dadurch für den PA 2210 FR-Kupfer-Verbund rund 30 % geringer aus als für einen vergleichbaren, spritzgegossenen LDS-Kunststoff. Die Zugfestigkeit liegt sogar rund 57 % unterhalb des Wertes des LDS-Kunststoffes und der Elastizitätsmodul rund 34 %. Des Weiteren fällt die Dichte des Pulver-Verbundes rund 12 % geringer aus als der Wert für den typischen LDS-Kunststoff. Folglich ist der entwickelte Pulver-Verbund zwar leichter, weist jedoch deutlich schlechtere mechanische Kennwerte auf, die sich sowohl auf die Unterschiede in den Fertigungsprozessen als auch auf das Basispolymer zurückführen lassen. Der PA 2210 FR-Kupfer-Verbund zeigt jedoch zu den anderen SLS-Pulver-Verbunden vergleichbare mechanische Eigenschaften auf, was auf den gleichen Fertigungsprozess und das ähnliche Material zurückzuführen ist. Die unterschiedlichen Leiterbahndicken könnten auf verschiedene Metallisierungsprozesse zurückzuführen sein. Zudem betrifft die Angabe für den PA 2210 FR-Kupfer-Verbund mit 2 Gew.% die galvanisch nachverstärkten Leiterbahnen.

6.3.3 Dielektrische Eigenschaften

Geringe dielektrische Eigenschaften sind für Schaltungsträger anzustreben, um Signalverlust und Signalstörungen durch das Substratmaterial zu vermeiden. Zur Beurteilung der dielektrischen Eigenschaften werden der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ und die Permittivitätszahl ϵ_r herangezogen. Die Werte werden für Plattenprüfkörper aus dem entwickelten Verbund aus

PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5\ \mu\text{m}$ und aus dem Reinmaterial PA 2210 FR entsprechend des in Kapitel 5.5.5 beschriebenen Messverfahrens ermittelt. Ziel dieses Kapitels ist es, zu analysieren, welchen Einfluss die Einbringung von Kupferpartikeln als Additiv zur Laseraktivierung auf die dielektrischen Eigenschaften hat. Dabei soll der PA 2210 FR-Kupfer-Verbund gegebenenfalls als geeignetes Material identifiziert werden, welches ähnlich gute dielektrische Eigenschaften aufweist wie gängige Substratmaterialien. Apeldorn [11, 24, 25] hat in seinen Studien ausführlich die dielektrischen Eigenschaften konventioneller Substratmaterialien gegenübergestellt. Aus seinen Untersuchungen ging hervor, dass 70 % aller industriell verfügbaren Leiterplattensubstrate bei $23\ ^\circ\text{C}$ und 50 % Luftfeuchtigkeit einen Verlustfaktor $< 0,005$ [11] und circa 75 % eine dielektrische Konstante < 4 [11] aufweisen. Diese Werte stellen auch den Zielbereich für Hochfrequenzanwendungen [11] dar.

Die untersuchten Prüfkörper weisen einen Feuchtigkeitsgehalt von $0,2 \pm 0,02\ \%$ auf. Dies entspricht dem Standardzustand der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien. In Abbildung 95 sind die Permittivitätszahlen des entwickelten PA 2210 FR-Kupfer-Verbundes und des Reinmaterials in Abhängigkeit der Frequenz dargestellt.

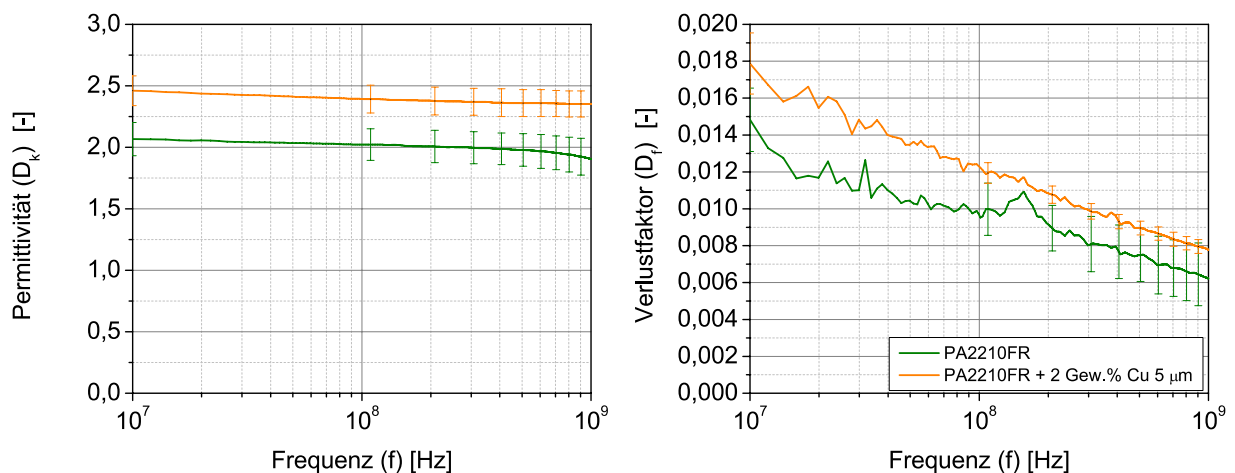


Abbildung 95 Einfluss von 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5\ \mu\text{m}$ auf die Permittivität und den Verlustfaktor von reinem PA 2210 FR. Die Prüfkörper wurden liegend flach und mit einer Volumenenergiedichte von $0,28\ \text{J/mm}^3$ selektiv lasergesintert.

Es zeigt sich, dass die Permittivität mit Zunahme der Frequenz leicht abnimmt. So sinkt die Permittivitätszahl für das Reinmaterial um 8 % von $2,07 \pm 0,14$ bei $10^7\ \text{Hz}$ auf $1,90 \pm 0,16$ bei $10^9\ \text{Hz}$. Durch Hinzugabe der Kupferpartikel erhöht sich die Permittivitätszahl um rund 16 %.

Für den Verbund sinkt die Permittivitätszahl ebenfalls mit Erhöhung der Frequenz um rund 5 % von $2,46 \pm 0,12$ bei 10^7 Hz auf $2,35 \pm 0,12$ bei 10^9 Hz.

Als weitere Größe zur Beurteilung der dielektrischen Eigenschaften wird der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ herangezogen. In Abbildung 95 sind ebenfalls die dielektrische Verlustfaktoren des Verbundes aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße $5 \mu\text{m}$ sowie des Reinmaterials PA 2210 FR in Abhängigkeit der Frequenz dargestellt. Dabei zeigt sich, dass für beide Materialien der dielektrische Verlustfaktor mit Zunahme der Frequenz sinkt. Für das Reinmaterial sinkt der Wert von $0,0148 \pm 0,0017$ bei 10^7 Hz um rund 58 % auf $0,0062 \pm 0,0017$ bei 10^9 Hz. Mit Hinzugabe von 2 Gew.% Kupfer erhöht sich der dielektrische Verlustfaktor. So liegt der Wert bei 10^7 Hz bereits bei $0,0179 \pm 0,0017$ und damit um rund 21 % höher als der Wert des Reinmaterials. Mit Anstieg der Frequenz sinkt der dielektrische Verlustfaktor um rund 56 % auf $0,0078 \pm 0,0004$ bei 10^9 Hz.

Durch die Auswertung wird ersichtlich, dass der PA 2210 FR-Kupfer-Verbund im für Leiterplatten interessanten Frequenzbereich $> 100 \text{ MHz}$ [11] die Bedingungen für Hochfrequenzanwendungen nur bedingt erfüllt. Die dielektrische Konstante ist zwar < 4 , jedoch liegt der Verlustfaktor oberhalb von 0,005. Das Einsatzgebiet würde sich somit zunächst auf Standardanwendungen im Prototypenbereich beschränken.

6.3.4 Thermische Eigenschaften

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (CTE) liegt für Polymere im Bereich ihrer Gebrauchstemperatur zwischen 50 und 200 ppm/K [326]. Für Kupfer beträgt der CTE jedoch nur 17 ppm/K [11]. Damit ein Versagen bedingt durch Ablösen der Kupferschicht und Rissen in den Leiterbahnen vermieden werden kann, sollten im Fall eines Materialverbundes die CTEs möglichst identisch sein. Dies ist bei Schaltungsträgern besonders entscheidend, um ein vorzeitiges Versagen während schaltungsträgerspezifischer Fertigungsprozesse wie Lötprozessen auszuschließen. Apeldorn [11] wertete in seiner Dissertation die CTEs herkömmlicher Substratmaterialien aus. Dabei wurde deutlich, dass 90 von 200 untersuchten Substraten einen CTE im Bereich von 10 – 15 ppm/K [11] aufweisen. Zudem erreichten circa 90 % aller Substrate einen CTE $< 20 \text{ ppm/K}$ [11] in der Substratebene sowie circa 50 % einen CTE $< 60 \text{ ppm/K}$ [11] in Dickenrichtung. Im Vergleich dazu zeigt die Auswertung der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von reinem PA 2210 FR und des in Kapitel 6.3.1 für

den Schaltungsträgeraufbau qualifizierten Verbundes aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm für den Temperaturbereich von 20 bis 80 $^{\circ}\text{C}$ in Abbildung 96 deutlich höhere Werte für selektiv lasergesinterte Materialien.

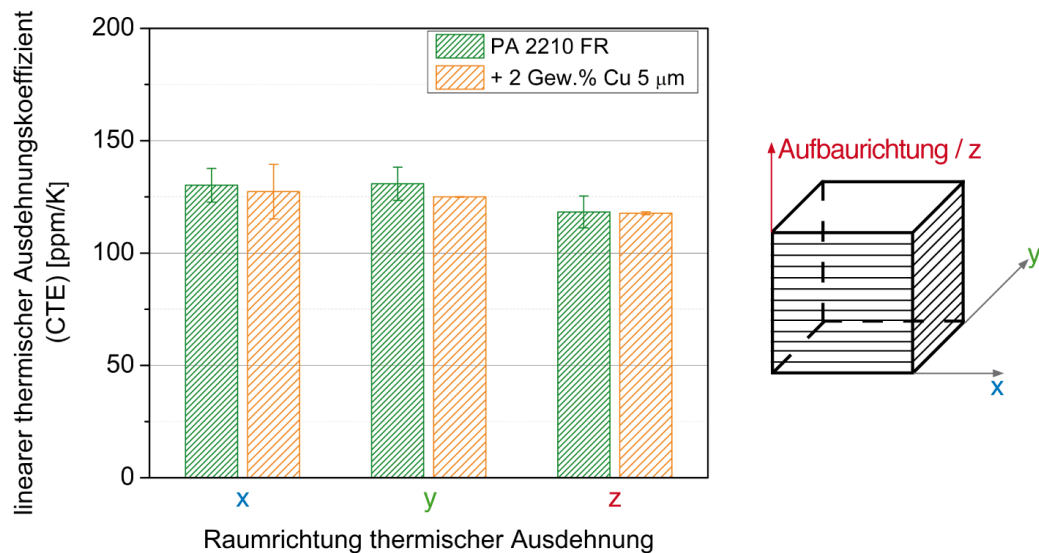


Abbildung 96 Auswertung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von PA 2210 FR und PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm in den verschiedenen Raumrichtungen von selektiv lasergesinterten Prüfkörpern (0,7 x 0,7 x 0,7 mm^3 , 0,28 J/mm^3) im Temperaturbereich von 20 bis 80 $^{\circ}\text{C}$.

In der Substratebene liegt der CTE rund 84 % und in Dickenrichtung rund 50 % höher als für herkömmliche Substratmaterialien. Bezogen auf das kommerzielle 3D-MID Material aus der Studie von Wißbrock et al. [45, 47] (vgl. Tabelle 21) liegt der CTE des PA 2210 FR-Kupfer-Verbundes in der Substratebene rund 76 % und in Dickenrichtung rund 58 % höher.

Anhand Abbildung 96 wird darüber hinaus deutlich, dass das Kupferadditiv den CTE von PA 2210 FR nicht signifikant beeinflusst. In x-Richtung ergibt sich eine minimale Reduzierung von 2,20 %, in y-Richtung von 4,49 % und in z-Richtung von nur 0,47 %. Der Kupferanteil ist somit auf das Gesamtvolumen betrachtet niedrig genug, um eine negative Beeinflussung des CTEs auszuschließen.

Zudem werden innerhalb der einzelnen Lagen (x- und y-Richtung) minimal höhere CTEs ermittelt als in Aufbaurichtung (z-Richtung). Im Fall des ungefüllten Materials beträgt dieser Unterschied 9,14 bis 9,60 %. Im Gegensatz dazu beträgt der Unterschied für den Verbund

5,79 bis 7,54 %. Aufgrund der hohen Standardabweichungen sind diese Effekte jedoch nicht ausreichend signifikant. Es lässt sich lediglich eine leichte Tendenz annehmen. Da dieses Phänomen auch bei PA 2200 beobachtet werden kann, tritt es somit unabhängig vom Material auf. Stattdessen ist es auf den prozessbedingten Schichtaufbau aus Volumenelementen und Grenzschichten zurückzuführen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, wissenschaftliche Grundlagen und Verständnis für die Entwicklung dreidimensionaler Schaltungsträger im selektiven Lasersinterprozess zu schaffen. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Identifikation und Charakterisierung geeigneter Polyamid 12-Typen und deren funktionalisierten Polyamid 12-Kupfer-Verbunden. Neben der Untersuchung des kommerziellen PA 2210 FR stand die Herstellung und Charakterisierung eines flammgeschützten Polyamidpulvers durch kryogenes Vermahlen im Fokus.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die gewählte Spritzgusstype Vestamid X7166 kryogen vermahlen werden kann. Das erzielte Pulver zeigte eine scharfkan-tige Partikelgeometrie und eine deutlich breitere Korngrößenverteilung als der Benchmark PA 2210 FR auf. So konnte eine Partikelgrößenverteilung mit $d_{10} = 32,60 \mu\text{m}$, $d_{50} = 95,61 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 202,13 \mu\text{m}$ erzielt werden. Damit lag das Pulver jedoch deutlich außerhalb des an-gestrebten Bereiches von $20 - 80 \mu\text{m}$ [92, 185] zur optimalen Verarbeitung im selektiven La-sersinterprozess. Dies führte in Verbindung mit einem engeren Prozessfenster, einer deutlich geringeren Schüttdichte und einer damit verbundenen schlechteren Rieselfähigkeit des Pul-vers zu Problemen wie Verklumpen und Aufrollen (engl. Curling) der Schichten während des Verarbeitungsprozesses. Dennoch konnte das kryogen gemahlene Vestamid X7166 prinzipiell im selektiven Lasersinterprozess zu Prüfkörpern verarbeitet und anschließend charakterisiert werden. Die vorliegende Partikelmorphologie wirkte sich jedoch negativ auf die Oberflä-chengüte und Kantenschärfe der Prüfkörper aus. Sowohl der arithmetische Mittenrauwert R_a als auch die maximale Rauheitsprofiltiefe R_z lagen über 50 % oberhalb der Werte des Benchmarks. Materialunabhängig konnte beobachtet werden, dass deutliche Unterschiede zwischen den Rauheitswerten der Prüfkörperoberseite und der Prüfkörperunterseite vorliegen. Dieser Unterschied betrug 34 – 38 % und konnte auf den Fertigungsprozess zurückgeführt werden. Im Bauprozess sind alle Prüfkörperoberflächen von losem Pulver aus der Stützstruk-tur umgeben, welches an den Außenflächen anhaften kann. Die Prüfkörperunterseite neigte dabei verstärkt zur Aufnahme loser Pulverpartikel.

Darüber hinaus führte die Partikelmorphologie des kryogen gemahlene SLS-Pulvers nach Verarbeitung im selektiven Lasersinterprozess zu Prüfkörpern mit einer geringeren Bauteil-

dichte. Für den im Rahmen dieser Arbeit gewählten Volumenenergiedichtebereich lag die Bauteildichte von Vestamid X7166 stets unterhalb der Bauteildichte von PA 2210 FR. Dies wurde anhand computertomographischer Aufnahmen (vgl. Abbildung 43) verdeutlicht. Bereits bei niedrigster Volumenenergiedichte zeigten die Prüfkörper aus dem kryogen gemahlenen SLS-Pulver eine höhere Porosität als der Benchmark PA 2210 FR auf. In den Prüfkörpern aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166 konnte bereits bei $0,21 \text{ J/mm}^3$ eine vollständig aufgeschmolzene Bauteilstruktur mit deutlichen, großen Poren nachgewiesen werden. Diese waren, neben Zersetzungseffekten, vorwiegend auf Prozessfehler, wie z. B. Lufteinschlüsse aufgrund der breiten Partikelgrößenverteilung, zurückzuführen.

Die spezifische Wärmekapazität des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 lag für den gewählten Temperaturbereich von $0 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant unterhalb der Werte von PA 2210 FR. In Verbindung mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit zeigte sich, dass während der Verarbeitung von Vestamid X7166 im selektiven Lasersinterprozess unter gleichen Fertigungsbedingungen ein anderer Wärmehaushalt vorlag. Bei gleichem Energieeintrag lag für Vestamid X7166 im Vergleich zu PA 2210 FR ein höherer Schmelzeanteil vor und Wärme wurde besser in das Pulverbett abgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Benchmark PA 2210 FR zu Zugprüfkörper in den drei Bauraumorientierungen: liegend flach, liegend hochkant und stehend verarbeitet, um einen Einfluss der Bauraumorientierung auf die mechanischen Eigenschaften zu ermitteln. Die Zugprüfungen ergaben eine starke Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Orientierung des Prüfkörpers im Bauraum. Dabei spiegelten sich die Einflüsse am deutlichsten im Dehnverhalten wider. Die Prüfkörperorientierung „stehend“ wich signifikant ab und zeigte in den Parametern Zugfestigkeit und Zugdehnung trotz Erhöhung der eingebrachten Volumenenergiedichte stets geringere Materialkennwerte im Vergleich zu den beiden anderen Orientierungen. So lag die Bauteilduktilität für die niedrigste gewählte Volumenenergiedichte von $0,21 \text{ J/mm}^3$ um bis zu 65 % unterhalb der erzielten Werte für die Prüfkörperorientierungen „liegend flach“ und „liegend hochkant“. Dieser Sachverhalt ließ sich auf ein Versagen der Prüfkörper in Aufbaurichtung entlang nicht vollständig aufgeschmolzener Pulverpartikel und damit verbundener geringer Schichtanbindung zurückführen. Zudem werden in der Prüfkörperorientierung „stehend“ nacheinander Volumenelemente und Grenzschichten belastet. Mit Erhöhung der Volumenenergiedichte des Lasers werden die Schichten tiefer aufgeschmolzen.

Die Grenzschichten vergrößern sich und die Bauteilduktilität des „stehend gebauten“ Zugprüfkörpers konnte bis zu einer Volumenenergiedichte des Lasers von $0,31 \text{ J/mm}^3$ merklich gesteigert werden. Die Differenz in der Bauteilduktilität zwischen Aufbaurichtung und Bauebene betrug dann nur noch 17 %. Die Steigerung der Bauteilduktilität ist somit durch Anpassung des Energieeintrages des Lasers in Grenzen möglich. Für PA 2210 FR wurde bei einer Volumenenergiedichte von $\geq 0,31 \text{ J/mm}^3$ ein von der Bauraumorientierung nahezu unabhängiger Zustand erzielt. Bei niedrigerer bzw. höherer Volumenenergiedichte sollte daher aufgrund der Anisotropie in den mechanischen Kennwerten beim Bauteildesign und der Ausrichtung im Bauraum darauf geachtet werden, die geringste Bauteilhöhe in Aufbaurichtung (z-Richtung) zu positionieren.

Der direkte Vergleich selektiv lasergesinterter Zugprüfkörper aus Vestamid X7166 und PA 2210 FR zeigte, dass sich die Materialien gravierend in den Elastizitätsmoduln, Zugfestigkeiten und Dehnungen unterscheiden. Dies konnte auf die nachweislich schlechtere interlaminaire Haftung des kryogen gemahlten Vestamid X7166 zurückgeführt werden. Dazu wurden Vier-Punkt-Biegeversuche durchgeführt. Anhand dieser Versuche wurde der Unterschied besonders deutlich. Während die Prüfkörper aus dem kryogenen Material bereits bei einer Biegedehnung von 3,5 % versagten, musste der Versuch bei den Prüfkörpern aus PA 2210 FR bei 4,5 % abgebrochen werden, um ein Durchrutschen der Prüfkörper zu vermeiden. Das ließ den Schluss zu, dass sich zwischen den Polymerpartikeln des kryogen gemahlten Materials vorwiegend spröde Sinterhalse aufgrund der breiten Partikelgrößenverteilung ausbildeten.

Unter dynamischer Belastung stellte sich die Kerborientierung zur Schichtlage als entscheidend heraus. Es wurde unabhängig vom verwendeten SLS-Pulver eine deutliche Reduzierung in der Risszähigkeit verzeichnet, wenn die Kerborientierung parallel zur Schichtlage verlief. Ähnlich wie die Zugprüfkörper in Aufbaurichtung, versagten die CT-Prüfkörper mit Kerb parallel zur Schichtlage mangels geringer Schichtanbindung zwischen den einzelnen Schichten. Verlief der Kerb hingegen senkrecht zur Schichtlage, so hatte es nur einen geringen Effekt, ob der Prüfkörper „liegend flach“ oder aber „stehend“ gefertigt wurde. Dennoch konnte für das kryogen gemahlene Vestamid X7166 der liegend flach gebaute CT-Prüfkörper mit Kerb senkrecht zur Schichtlage als derjenige mit der höchsten Risszähigkeit identifiziert werden. Für den Benchmark PA 2210 FR lag jedoch für den stehend gebauten CT-Prüfkörper mit Kerb senkrecht zur Schichtlage die höchste Risszähigkeit vor. Zudem lagen im Vergleich zum

Benchmark für die CT-Prüfkörper aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166 für alle drei Prüfkörpertypen ΔK_{th} und ΔK_{krit} bei gleichen Rissausbreitungsgeschwindigkeiten um bis 56 % unterhalb der Werte von PA 2210 FR. Ein weiterer Unterschied, der zwischen den beiden Materialien beobachtet wurde, ist das Auftreten von Sekundärrissen unter dynamischer Belastung. Dieses Phänomen wurde nur für PA 2210 FR beobachtet und auch nur für die Prüfkörpertypen liegend flach bzw. stehend mit Kerb senkrecht zur Schichtlage. Die Sekundärrisse traten dabei nur entlang der Schichtübergänge, d. h. in den Grenzschichten auf. Dies auch mehrfach innerhalb einer Grenzschicht, jedoch nicht durchgehend miteinander verbunden. Auffällig dabei war, dass die Sekundärrisse für den „liegend flach“ gebauten CT-Prüfkörper parallel zur Rissausbreitung verliefen und für den „stehend“ gebauten CT-Prüfkörper, beide mit Kerb senkrecht zur Schichtlage, senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung verliefen. Die auftretenden Sekundärrisse ermöglichten die Aufnahme von Dehnung und reduzierten dadurch die Spannungen im Material im Vergleich zu einem CT-Prüfkörper ohne Sekundärrisse. Als Folge reduzierte sich die Spannungsintensität an der Hauptrisspitze und die gemessene Risszähigkeit des Materials nahm zu. Dieser Effekt verstärkte sich, wenn die Sekundärrisse nicht zur Rissausbreitung beitrugen, d. h., wenn sie z. B. strukturell bedingt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Hauptrisses verliefen, wie es für den stehend gebauten CT-Prüfkörper mit Kerb senkrecht zur Schichtlage der Fall war.

Zur Einbindung beider Materialien in die Fertigung laseraktivierbarer dreidimensionaler Schaltungsträger im selektiven Lasersinterprozess wurden die Materialien mit Kupferpulvern additiviert.

Die Untersuchungen an den Polyamid-Kupfer-Verbunden zeigten, dass für die Kupferpartikelgrößen 5 und 10 μm für Füllstoffgehalte ≤ 10 Gew.% sowie für die Kupferpartikelgrößen 32 und 63 μm für Füllstoffgehalte ≤ 20 Gew.%, unabhängig von der Volumenenergiedichte, stark poröse Bauteilstrukturen mit vermehrten Zersetzungsporen auftraten. Vergleichbar mit einer Sinterstruktur gemäß Stufe 6 (vgl. Abbildung 19). Anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen im Rückstreuелеktronenmodus konnte nachgewiesen werden, dass die Zersetzungseffekte in der Nähe von Kupferpartikeln auftraten. Dies führte zu der Annahme, dass vereinzelte Kupferpartikel im Polyamid aufgrund von Transmissions- und Reflexionseffekten unter Einwirkung von CO_2 -Laserstrahlung mehr Energie / Wärme in kupfernahe Polymerpartikel einbringen, wodurch sich diese zersetzen können. Die resultierenden Zugprüfkörper wie-

sen geringere Elastizitätsmoduln und Zugfestigkeiten als ungefülltes PA 2210 FR auf. Für die PA 2210 FR-Kupfer-Verbunde mit den Partikelgrößen 5 und 10 μm konnte mit Erhöhung der Volumenenergiedichte auf $> 0,28 \text{ J/mm}^3$ nur eine minimale Verbesserung der mechanischen Kennwerte erzielt werden.

Im Gegensatz dazu konnte für PA 2210 FR-Kupfer-Verbunde mit Kupferpulver in den Partikelgrößen 5 und 10 μm für Füllstoffgehalte $> 10 \text{ Gew.}\%$ eine kompakte Bauteilstruktur mit geringerer Porosität in den Bruchflächen festgestellt werden. Zudem waren für die geringste Volumenenergiedichte einzelne Schichten erkenntlich. Es stellte sich eine Sinterstruktur gemäß Stufe 4 – 5 (vgl. Abbildung 19) ein. Anhand lichtmikroskopischer und computertomographischer Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, dass die Kupferpartikel in den Größen 5 und 10 μm bei einem Füllstoffgehalt $> 10 \text{ Gew.}\%$ im Material Kupferleitpfade um die Polymerpartikel ausbildeten. Diese ermöglichten es, die unter Einwirkung von CO_2 -Laserstrahlung durch Transmissions- und Reflexionseffekten mit den Kupferpartikeln entstehende Wärme im Material entlang der Kupferleitpfade und aufgrund erhöhter Wärmeleitfähigkeit der Verbunde ins Pulverbett abzuführen. Als Folge würde für das lokale Aufschmelzen der Polymerpartikel ein höherer Energieeintrag durch den Laser benötigt werden. Die resultierenden Zugprüfkörper zeigten erst ab Volumenenergiedichten $> 0,28 \text{ J/mm}^3$ teils höhere Elastizitätsmoduln, Zugfestigkeiten und Dehnungen als das ungefüllte PA 2210 FR auf.

Im Vergleich dazu führte das Additivieren von Vestamid X7166 mit Kupferpulver nur zu einer leichten Verschlechterung der mechanischen Kennwerte. Die Bauteilstrukturen der Zugprüfkörper aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166 blieben durch die Hinzugabe von Kupfer, der Porosität in den Bruchflächen nach zu urteilen, weitestgehend unbeeinflusst. Eine Reduzierung der Porosität durch Hinzugabe von Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm , wie es für hohe Füllstoffgehalte bei PA 2210 FR zu verzeichnen war, trat nicht auf. Die schlechtere Wärmeleitfähigkeit der Vestamid X7166-Kupfer-Verbunde ließ jedoch darauf schließen, dass sich die Fehlstellen im Material erhöhen. Die Zugprüfkörper versagten jedoch bedingt durch eine unebene Bauteiloberflächen vorwiegend durch Kerbeinwirkungen im Randbereich.

Die Risszähigkeit von PA 2210 FR verschlechterte sich durch Hinzugabe von Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm . Für 2, 5 und 20 $\text{Gew.}\%$ betrug die Differenz in den kritischen Spannungsintensitäten rund 17 – 19 % im Vergleich zum Reinmaterial. Für den Verbund mit 10 $\text{Gew.}\%$ stellte sich hingegen nur ein Unterschied von 3 % ein. Der Beginn des Rissfort-

schritts blieb trotz Additivierens unbeeinflusst. Ab einem Kupferpulvergehalt von 10 Gew.% reduzierte sich nachweislich die Porosität in den Bruchflächen der CT-Prüfkörper. Dies wurde auch schon bei der Auswertung der Bruchflächen der Zugprüfkörper festgestellt. Darüber hinaus war ersichtlich, dass die Sekundärrisse auch in den PA 2210 FR-Kupfer-Verbunden auftraten. Dies jedoch im Vergleich zum Reinmaterial in geringerer Häufigkeit, wodurch gezeigt werden konnte, dass das Kupferpulver in den Partikelgrößen 5 und 10 μm einen Einfluss auf die Ausbildung der Volumenelemente und Grenzschichten hat. Im Vergleich dazu ließ die Hinzugabe von Kupferpulver in den Partikelgrößen 32 und 63 μm die Tendenz erkennen, dass sich die Rissausbreitungsgeschwindigkeit etwas verlangsamt. Zudem wurden teils höhere kritische Spannungsintensitäten ermittelt, bedingt durch die höhere Duktilität, wie zuvor aus den Zugversuchen hervorging.

Die kritische Spannungsintensität des kryogen gemahlenen Vestamid X7166 sank um rund 12 % durch Hinzugabe von Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm , bedingt durch die steigende Versprödung des Materials. Der Beginn des Rissfortschritts blieb jedoch unbeeinflusst. Das Auftreten von Sekundärrissen konnte auch für die Vestamid X7166-Kupfer-Verbunde nicht beobachtet werden.

Abschließend wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss des Kupfergehalts und der Kupferpartikelgröße auf die Laseraktivierung und Metallisierung untersucht. Es wurde deutlich, dass je größer die Kupferpartikel waren, desto mehr Kupferadditiv wurde benötigt, um eine Metallisierung zu erzielen. Mit den Kupferpartikelgrößen 32 μm und 63 μm konnte in den untersuchten Konzentrationen keine selektive Metallisierung erzielt werden. Im Fall der Kupferpartikelgröße 10 μm konnte ein positives Ergebnis mit 20 Gew.% erreicht werden. Die kleinste Kupferpartikelgröße von 5 μm führte zu den stabilsten Metallisierungsergebnissen. Der Kupfergehalt konnte sogar bis auf 2 Gew.% reduziert werden. Dadurch wurde der Verbund aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm im Rahmen dieser Arbeit als am besten geeignetes System zur Herstellung laserdirektstrukturierter, dreidimensionaler Schaltungsträger identifiziert.

Plattenprüfkörper und Demonstratorbauteil konnten am vielversprechendsten unter Verwendung eines Nd:YAG-Lasersystems mit einer Pulsfrequenz von $f = 3 \text{ kHz}$, einer Scangeschwindigkeit $v_s = 100 \text{ mm/s}$, einem Scanlinienabstand $h_s = 50 \mu\text{m}$, einer Laserleistung $P_L = 95 \% \approx 3,17 \text{ W}$ und der Belichtungszahl $n = 1$ laseraktiviert [289] und dann selektiv me-

tallisiert werden. Die Untersuchungen definierten darüber hinaus einen Flächenenergiedichte-bereich von 0,15 bis 0,82 J/mm², der während der Laseraktivierung aufgebracht werden muss, um eine ausreichende Abtragung der Polymermatrix und damit eine ausreichende Freilegung von Kupferpartikeln zu ermöglichen. Es war jedoch nicht allein die Flächenenergiedichte des Lasers entscheidend, die aus einer bestimmten Wahl von Prozessparametern resultierte, sondern jeder einzelne Prozessparameter für sich. So wurden bei rechnerisch identischen Flächenenergiedichten sowohl sehr gute als auch mittelmäßige Metallisierungsergebnisse erzielt. Im Fall des mittelmäßigen Metallisierungsergebnisses waren die Scangeschwindigkeit geringer und der Hatchabstand größer. Dies führte zur Annahme, dass die Kupferpartikel zwar freigelegt wurden, der größere Hatchabstand jedoch das Überspringen der Metallisierung von Kupferkeim zu Kupferkeim erschwerte. Als ein weiterer entscheidender Parameter zur erfolgreichen selektiven Metallisierung erwies sich zudem die Oberflächengüte der Plattenprüfkörper. Dies zeigten deutlich die Untersuchungen zur Laseraktivierung und Metallisierung des Plattenprüfkörpers aus dem Verbund aus kryogen gemahlenem Vestamid X7166 mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 µm. Dieser konnte aufgrund seiner schlechten Oberflächengüte, bedingt durch die scharfkantige Partikelgeometrie und der breiten Partikelgrößenverteilung, zwar laseraktiviert jedoch nicht metallisiert werden. Zur Überprüfung dieser Begründung und um auszuschließen, dass die Polymermatrix die Metallisierung beeinträchtigt, wurde dieser Vestamid X7166-Kupfer-Verbund im Spritzgießprozess zu Plattenprüfkörpern verarbeitet. Diese konnten anschließend mit identischen Parametern laseraktiviert und metallisiert werden. Daraus wurde geschlussfolgert, dass sich der Verbund basierend auf dem kryogen gemahlenen Vestamid X7166 in der Theorie für die Erstellung dreidimensionaler Schaltungsträger eignet, sofern die Pulvermorphologie hinsichtlich einer kleineren Partikelgröße sowie einer sphärischen Partikelgeometrie optimiert wird.

Die leiterplattenspezifischen Untersuchungen wurden daher nur am Verbund aus PA 2210 FR mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 µm durchgeführt. Es konnte aufgezeigt werden, dass dieser Polyamid 12-Kupfer-Verbund unter Verwendung der gewählten Prozessparameter zur Laseraktivierung, zum Stand der Technik deutlich schlechtere Eigenschaften besitzt (vgl. Tabelle 21). Ein direkter Vergleich ist aufgrund der verschiedenen Materialien und Fertigungsprozesse jedoch schwierig. Kennzeichnend für 3D-MIDs sind jedoch sehr hohe Haftfestigkeiten zwischen den Leiterbahnen und dem Substratmaterial, da sich die Kupferschicht über die eingebetteten Kupferpartikel fest mit der Polymermatrix verankern kann.

Dies wurde auch für den PA 2210 FR-Kupfer-Verbund mit 2 Gew.% Kupferpulver in der Partikelgröße 5 μm beobachtet. Prinzipiell eignet sich dieser Polyamid 12-Kupfer-Verbund zur Herstellung laseraktivierbarer, dreidimensionaler Schaltungsträger. Das untersuchte Verfahren kann herkömmliche 3D-MIDs jedoch nicht ersetzen. Es stellt aber eine Ergänzung zu den bisherigen Verfahren dar.

Der Aspekt der Funktionalisierung von Polymerpulvern für das selektive Lasersintern hinsichtlich der Laseraktivierung stellt ein hochaktuelles Forschungsgebiet dar. Die schnelle Bereitstellung kundenspezifischer und hochindividualisierter Produktlösungen gewinnt zunehmend an Bedeutung. Die Kopplung der additiven Fertigung von Bauteilen aus funktionalisierten SLS-Pulvern mit der Direktstrukturierung dieser Bauteile würde ein enormes Potenzial freisetzen und Produktionszeiten verkürzen. In künftigen Studien sollte daher besonders der Einfluss einzelner Prozessparameter wie der Scangeschwindigkeit, des Scanlinienabstandes, der Frequenz, der Prozesszeit und des Lasersystems (Nd:YAG oder CO₂) auf die Direktstrukturierung und die damit verbundene selektive Metallisierung untersucht werden.

Zudem sollten Verfahren zur Reduzierung der Oberflächenrauigkeit selektiv lasergesinterter Bauteile und ihre Auswirkungen auf die Laserdirektstrukturierung untersucht werden. Diese Studien könnten den Einsatz kryogen gemahlener Pulver für das selektive Lasersintern weiter vorantreiben.

Des Weiteren sollten die Interaktionen zwischen Polymerpartikeln, Kupferpartikeln und Laserstrahlung weiter untersucht werden, um physikalische Zusammenhänge aufzudecken und den resultierenden Wärmehaushalt während des selektiven Lasersinterns dieser Verbundmaterialien genauer zu verstehen. Nur dadurch kann langfristig eine prozesssichere Verarbeitung, reproduzierbare Materialeigenschaften und letztendlich die weitere Etablierung funktionalisierter SLS-Pulver gewährleistet werden.

Im Hinblick auf die Etablierung der funktionalisierten Pulverwerkstoffe in eine Fertigungskette von Elektronikkomponenten und Schaltungsträgern sollten Möglichkeiten zur Reduzierung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Pulver eingehend untersucht werden. Des Weiteren gilt es die dielektrischen Eigenschaften selektiv lasergesinterter Bauteile zu optimieren, um den Weg für Einsatzmöglichkeiten wie beispielsweise in der Hochfrequenztechnik zu ebnen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Jürgenhake, C., Dumitrescu, R., "SYSTEMATIC FOR FUNCTION-ORIENTED DEVELOPMENT OF SPATIAL CIRCUIT CARRIERS AND PROTOTYPES," in International Design Conference - Design 2016, Dubrovnik, Kroatien, 2016.
- [2] Jürgenhake, C., Fechtelpeter, C., Dumitrescu, R., Heidsiek, D., "Optimized Process Sequences for Prototyping of Molded Interconnect Devices," Advanced Materials Research, Band: 1038, 2014, S. 19-27.
- [3] N., N., "Dreidimensionale Schaltungen - LPKF-LDS: Laser-Direktstrukturierung für 3D-Schaltungsträger," 10005424-080814-DE, LPKF Laser & Electronics AG, Garbsen.
- [4] Franke, J., "Räumliche elektronische Baugruppen (3D-MID)," in Räumliche elektronische Baugruppen (3D-MID): Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013.
- [5] Khandpur, R. S., Printed Circuit Boards. New York: McGraw-Hill, 2006.
- [6] Coombs Jr., C. F., Printed Circuit Boards Handbook. New York: McGraw-Hill, 2008.
- [7] Wille, M., "Starrflexible Schaltungen," Schoeller Electronics, 2010.
- [8] Fjelstad, J., "Flexible circuitry - technology background and important fundamental issues," Circuit World, Band: 25, Nr. 2, 1999, S. 6-10.
- [9] Feldmann, K., 3D-MID Technologie, 1. Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 2004.
- [10] N., N., Forschungsvereinigung Räumliche Elektronische Baugruppen 3-D MID e. V.: 3D-MID Technologie: Räumliche elektronische Baugruppen: Herstellungsverfahren, Gebrauchsanforderungen, Materialkennwerte. München: Carl Hanser Verlag, 2004.
- [11] Apeldorn, T., "Untersuchung Leiterplattensubstratspezifischer Eigenschaften von ausdehnungsarmen Compounds auf Basis von HT-Thermoplasten," Dissertation, Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2012.
- [12] Gebhardt, A., Generative Fertigungsverfahren - Rapid Prototyping - Rapid Tooling - Rapid Manufacturing (3. Auflage). München: Carl Hanser Verlag, 2007.
- [13] Rietzel, D., "Werkstoffverhalten und Prozessanalyse beim Laser-Sintern von Thermoplasten," Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2011.
- [14] Wegner, A., "Theorie über die Fortführung von Aufschmelzvorgängen als Grundvoraussetzung für eine robuste Prozessführung beim Laser-Sintern von Thermoplasten," Dissertation, Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Universität Duisburg-Essen, 2015.
- [15] Hague, R., Campbell, I., Dickens, P., "Implications on design of rapid manufacturing," Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, Band: 217, Nr. 1, 2003, S. 25-30.
- [16] Wacker, G., "Bild-Metadaten," Stand: 28.03.2017, Verfügbar unter: <https://www.ifixit.com/Guide/Image/meta/C4QBiZM13MSebHS6>
- [17] Harper, C. H., High Performance Printed Circuit Boards. New York: McGraw-Hill, 2000.

- [18] Goosey, M., *Plastics for Electronics*. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1997.
- [19] Weiß, C., *Metallisierung von Folien auf Basis von Polyetheretherketon (PEEK) für flexible Schaltungsträger*. Dissertation: Universität Erlangen-Nürnberg, 2002.
- [20] Roseen, C., "A novel method for sequentially-building multilayer circuits using LCP laminates, cap-layers and bond plys," *Circuit World*, Band: 4, Nr. 30, 2004, S. 40 - 43.
- [21] Seidel, C., "Verbunde aus Hochtemperaturthermoplasten und Kupfer für flexible Schaltungsträger," Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2006.
- [22] Nisa, V. S., Rajesh, S., Murali, K. P., Priyadarsini, V., Potty, S. N., Ratheesh, R., "Preparation, characterization and dielectric properties of temperature stable SrTiO₃/PEEK composites for microwave substrate applications," *Composites Science and Technology*, Band: 68, Nr. 1, 2008, S. 106-112.
- [23] Würth Elektronik GmbH, "Technisches und ökonomisches Potenzial neuer umweltgerechter Leiterplatten-Konzepte," FED-Kongress, Fulda, 2005,
- [24] Apeldorn, T., Wolff-Fabris, F., Altstädt, V., "High-performance substrate based on a highly filled thermoplastic polymer," *Circuit World*, Band: 37, Nr. 1, 2011, S. 4-14.
- [25] Apeldorn, T., Keilholz, C., Wolff-Fabris, F., Altstädt, V., "Dielectric properties of highly filled thermoplastics for printed circuit boards," *Journal of Applied Polymer Science*, Band: 128, Nr. 6, 2013, S. 3758-3770.
- [26] Mörl, S., Altstädt, V., "A Novel Tool for Continous Processing of Polymer-Metal-Hybrids," 20th International Conference of Composites Materials, Kopenhagen, 24.07.2015,
- [27] Jordan, B., "Gebogen und gefaltet - Starr-flexible Leiterplatten designen," 2016, Stand: 09.05.2020, Verfügbar unter: <https://www.elektroniknet.de/elektronik/elektronikfertigung/gebogen-und-gefaltet-130036.html>
- [28] N., N., "Flex PCB," AOI General Trading, 2014, Stand: 09.05.2020, Verfügbar unter: <https://www.aoipcb.com/product-page/flex-pcb>
- [29] N., N., "Leiterplatten Technologie," multi-cb Leiterplatten, 2020, Stand: 09.05.2020, Verfügbar unter: <https://www.multi-circuit-boards.eu/produkte/leiterplatten.html>
- [30] N., N., "View the workings of the Molded Interconnect Device (MID)," Mold Craft Inc., 2017, Stand: 09.05.2020, Verfügbar unter: <https://www.mold-craft.com/npe/>
- [31] Gasch, M., "Markttrends Leiterplatte," Data4PCB, 2006.
- [32] Gloede, S., "Selective plastics metallization using primer technology," MID-Forum 2014, Nürnberg, 2014,
- [33] Franke, J., Gausemeier, J., Goth, C., Dumitrescu, R., MID-Studie 2011 - Markt- und Technologieanalyse. Eine Studie im Auftrag von Forschungsvereinigung Räumliche Elektronische Baugruppen 3-D MID e. V. Erlangen, 2011.
- [34] N., N., "Forschungsvereinigung Räumliche Elektronische Baugruppen 3-D MID e. V.: Herstellungsverfahren für MID," Stand: 05.04.2017, Verfügbar unter: <https://www.3d-mid.de/technologie/herstellungsverfahren-fuer-mid/>
- [35] Franke, J., *Integrierte Entwicklung neuer Produkt- und Produktionstechnologien für räumliche spritzgegossene Schaltungsträger (3-D MID)*. München: Carl Hanser Verlag, 1995.
- [36] Gausemeier, J., Binger, V., Peitz, T., *Chancen und Grenzen für den Einsatz der Technologie MID: Markt- und Technologieanalyse. Eine Studie im Auftrag von*

- Forschungsvereinigung Räumliche Elektronische Baugruppen 3-D MID e. V. Paderborn, 2003.
- [37] Goth, C., Analyse und Optimierung der Entwicklung und Zuverlässigkeit räumlicher Schaltungsträger (3D-MID). Bamberg: Meisenbach Verlag, 2013.
- [38] Ratautas, K. et al., "Laser-induced selective metallization of polypropylene doped with multiwall carbon nanotubes," Applied Surface Science, Band: 412, 2017/08/01/ 2017, S. 319-326.
- [39] Amend, P., Goth, C., Franke, J., Frick, T., Schmidt, M., "ADDIMID Technology and Aerosol Jet Printing for Functional MID Prototypes by the Use of Stereolithography," in Proceedings: 10th International Congress Molded Interconnect Devices, Fürth, 19. - 20. September 2012: 3-D MID e. V.
- [40] N., N., "Panasonic Corporation: MIPTEC 3D Packaging Devices," Stand: 31.03.2017, Verfügbar unter: <http://www3.panasonic.biz/ac/e/tech/mid/miptec/index.jsp>
- [41] Lietz, T., "Dreidimensionale Schaltungsträger (MIDs) mit LPKF LDS - von der Idee bis zur Serie," in Forum Produktion Nordwest, Forum Alte Werft, Papenburg, 2014: LPKF Laser & Electronics AG.
- [42] Heininger, N., John, W., Boßler, H.-J., "Fertigung von MID Bauteilen vom Rapid Prototyping bis zur Serie mit innovativer LDS-Technologie," Fertigung Von Mid-Bauteilen Vom Rapid Prototyping Bis Zur Seri Emit Innovativer Lds-Technologie., 2004.
- [43] Schluter, R., Kickelhain, J., Huske, M., "Laserunterstützte, volladditive Metallisierung hochtemperaturbeständiger Kunststoffe für 3D-MIDs," GALVANOTECHNIK, Band: 95, 2004, S. 608-616.
- [44] Naundorf, G., Wißbrock, H., "A fundamentally new mechanism for additive metallization of polymeric substrates in ultra fine line technology illustrated for 3D-MIDs," GALVANOTECHNIK, Band: 91, Nr. 9, 2000.
- [45] Wißbrock, H., "Ein neues Verfahren im Spiegel eingeführter MID-Technologien: Laser-Direkt-Strukturieren von Kunststoffen," Kunststoffe, Band: 11, 2002, S. 2-7.
- [46] Borges, M., "Laser schreibt dreidimensionale Leiterbahnen," Elektronik Sonderausgabe Räumliche elektronische Baugruppen, 2011, S. 12-16.
- [47] N., N., "Product Information - Ultramid® - T 4381 LDS sw 23271 - PA6/6T GF10M25," BASF SE, Ludwigshafen, 2010.
- [48] N., N., "LDS Designregeln Version 2.1 Deutsch," LaserMicronics GmbH, Garbsen, Deutschland, 2011, S. 1-41, Stand: 15.03.2020, Verfügbar unter: https://www.laser-micronics.com/_mediafiles/72-lds-mid-design-guideine.pdf
- [49] Duhm, D., "3D-MID Technologie Gestaltungsrichtlinien," FED Zürich 2013, Zürich, 04.07.2013,
- [50] N., N., "LPKF Laser & Electronics AG: LDS MID Designregeln - Designregeln für laserdirektstrukturierte MID-Komponenten," 2010, S. 1-38, Stand: 30.03.2017, Verfügbar unter: https://www.lpkf.com/fileadmin/mediafiles/user_upload/products/pdf/EQ/3D-MID-LDS/lds_mid_designrules_de.pdf
- [51] N., N., "LPKF Laser & Electronics AG: High Volume Production with Multiple Laser Heads – LPKF Fusion3D 6000," S. 1-8, Stand: 31.03.2017, Verfügbar unter: http://www.lpkf.cn/_mediafiles/1319-mid-high-volume-production.pdf

- [52] Ehrenstein, G. W., Geiger, M., Münstedt, H., "Bereitstellung und Qualifizierung von laseraktivierten Thermoplastwerkstoffen für die Additive Metallisierung von MIDs," Erlangen: Bayerisches Laserzentrum, 2004,
- [53] Amend, P., Frick, T., Schmidt, M., "Herstellung funktionaler MID-Schaltungsträger mittels additiver Fertigung - eine realisierbare Vision," in LEF 2012, 15. LEF Seminar "Laser in der Elektronikproduktion und Feinwerktechnik", Fürth: Meisenbach, Bamberg, 2012, S. 249-267.
- [54] Amend, P., Niese, B., Schmidt, M., "Erzeugung funktionaler Schaltungsträger aus Hochtemperaturharz durch Kombination von Additiver Fertigung und ADDIMID-Technologie," in LEF 2013, 16. LEF Seminar "Laser in der Elektronikproduktion und Feinwerktechnik", Fürth: Meisenbach, Bamberg, 2013, S. 253-264.
- [55] Schmidt, M., Franke, J., "Abschlussbericht zum AiF-Vorhaben 16893 N "Herstellung funktionaler 3D-MID-Prototypen mittels Stereolithographie sowie ADDIMID- und Aerosol-Jet-Verfahren (3A-3D-MID)",", Erlangen, 2013.
- [56] Hörber, J., Goth, C., Franke, J., "Aerosol-Jet Printing for Functionalization of Prototyping Materials for Electronic Applications," in Proceedings of IMAPS 2012, San Diego (USA), 9. - 13. September 2012.
- [57] Raciukaitis, G., "Newsletter APPOLO - Hub of Application Laboratories for Equipment Assessment in Laser Based Manufacturing," Nr. 7, State research institute Center for Physical Science and Technology (FTMC), 2017, S. 1-13, Stand: 06.05.2018, Verfügbar unter: http://www.appolo-fp7.eu/uploaded_files/file/newsletters/APPOLO-Newsletter%20Issue%207%20Feb2017.pdf
- [58] N., N., "Appolo project laser technique yields cheaper polymer electronics," LASERSYSTEMS EUROPE, 2017, Stand: 06.05.2018, Verfügbar unter: <https://www.lasersystemeurope.com/news/appolo-project-laser-technique-yields-cheaper-polymer-electronics>
- [59] N., N., "Abschlussbericht zum AiF-Vorhaben 16683 N "Untersuchungen zum umweltfreundlichen und wirtschaftlichen Reinigungsverfahren für laserstrukturierte 3D-MID-Baugruppen - Reinigung Laser-MID," 2012.
- [60] Richter, A., "CO2-Schneestrahlnreinigung macht komplexe Teile blitzsauber," 2015, Stand: 01.04.2017, Verfügbar unter: <http://www.maschinenmarkt.vogel.de/co2-schneestrahlnreinigung-macht-komplexe-teile-blitzsauber-a-487173/>
- [61] Eberhardt, W., Kück, H., Weser, S., "Von der Deko in die Industrie," Elektronik Sonderausgabe Räumliche elektronische Baugruppen, 2011, S. 24-27.
- [62] Hilarius, K., "Elektrische und rheologische Eigenschaften von kohlenstoffbasierten Füllstoffnetzwerken in Polymeren," Dissertation, Fachbereich Physik Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2014.
- [63] Amend, P., Pscherer, C., Rechtenwald, T., Frick, T., Schmidt, M., "A fast and flexible method for manufacturing 3D molded interconnect devices by the use of a rapid prototyping technology," Physics Procedia, Band: 5, 2010/01/01/ 2010, S. 561-572.
- [64] Hörber, J., Goth, C., Franke, J., "FAPS - Potentials of Aerosoljet Printing for Manufacturing 3-D MID," Innov' Days - l'innovation en plasturgie, PEP - Centre Technique de las Plasturgie, Bellignat, 06.12.2012,
- [65] Tröger, L., "3D MID Function Specimen in the Rapid Prototyping Process (2013-03-14)," HARTING Deutschland GmbH & Co. KG, Minden, 2013, S. 1-20,

- [66] Prinz, U., Schnoor, A., "Recent Developments for Plating of LDS Serial Parts and Prototypes Based on one Step Copper Technology," in Proceedings: 10th International Congress Molded Interconnect Devices, Fürth, 19. - 20. September 2012: Research Association Molded Interconnect Devices 3-D MID e. V.
- [67] N., N., "3D-MID Prototypen - Technik in der dritten Dimension," Beta LAYOUT GmbH, Aarbergen, 2020, Stand: 09.03.2020, Verfügbar unter: <https://de.beta-layout.com/3d-mid/>
- [68] Schmidt, M., Frick, T., Münstedt, H., Greil, P., Travitzky, N., "Abschlussbericht zum AiF-Vorhaben 15684 N/1 "Herstellung funktionaler Schaltungsträger mittels Rapid Prototyping für MID-Anwendungen - PROMID"," 2010.
- [69] Gath, C., Drummer, D., "Studie zur Umsetzbarkeit der Laserdirektstrukturierung von lasergesinterten Bauteilen," in Neue Entwicklungen in der Additiven Fertigung : Beiträge aus der wissenschaftlichen Tagung der Rapid.Tech 2015, Witt, G., Wegner, A., Sehrt, T. J., Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, S. 93-106.
- [70] Gath, C., Wudy, K., Drummer, D., "Thermisches und optisches Verhalten LDS-funktionalisierter Pulver für das selektive Lasersintern / Thermal and Optical Behavior of LDS-functionalized Powders for Selective Laser Sintering," in Rapid.Tech ? International Trade Show & Conference for Additive Manufacturing, Wieland, K., Gerd, W., Michael, E., Eds.: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2016, S. 210-224.
- [71] Gath, C., Eloo, C., "Additive Fertigung laserdirektstrukturierter PBT-Bauteile," in 5. Projekttreffen, Oberhausen, 2016: Lehrstuhl für Kunststofftechnik an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen-Nürnberg; Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik.
- [72] N., N., "DIN 8580: Fertigungsverfahren. Begriffe, Einteilung. DEUTSCHE NORM," 2003.
- [73] Witt, G., Taschenbuch der Fertigungstechnik. Fachbuchverlag Leipzig, 2006.
- [74] Burns, M., Automated Fabrication - Improving Productivity in Manufacturing. New Jersey: PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993.
- [75] Alscher, G., "Das Verhalten teilkristalliner Thermoplaste beim Lasersintern," Dissertation, Fachbereich 12 - Maschinenwesen, Universität-GH Essen, Essen, 2000.
- [76] Fastermann, P., 3D-Druck/Rapid Prototyping - Eine Zukunftstechnologie - kompakt erklärt. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [77] N., N., "CustomPartNet: Selective Laser Sintering," Stand: 05.04.2017, Verfügbar unter: <http://www.custompartnet.com/wu/selective-laser-sintering>
- [78] N., N., Schulungshandbuch Formiga P100. EOS GmbH, 2011.
- [79] N., N., The Sinterstation System 2000, 2500, 2500plus - User's Guide. DTM Corporation, 2000.
- [80] Drummer, D., Wudy, K., Drexler, M. J., "Influence of Energy Input on Degradation Behavior of Plastic Components Manufactured by Selective Laser Melting," Physics Procedia, Band: 56, 2014, S. 176–183.
- [81] Breuninger, J., Becker, R., Wolf, A., Rommel, S., Verl, A., Generative Fertigung mit Kunststoffen: Konzeption und Konstruktion für Selektives Lasersintern. Springer Berlin Heidelberg, 2013.

-
- [82] Laumer, T. et al., "Fundamental investigation of laser beam melting of polymers for additive manufacture," *Journal of Laser Applications*, Band: 26, Nr. 4, 2014, S. 042003.
- [83] Rechtenwald, T., "Quasi-isothermes Laserstrahlsintern von Hochtemperatur-Thermoplasten: Eine Betrachtung werkstoff- und prozessspezifischer Aspekte am Beispiel PEEK," Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen-Nürnberg, 2011.
- [84] Drummer, D., Drexler, M., Wudy, K., Kühnlein, F., "Einfluss der Scangeschwindigkeit auf die Bauteileigenschaften pulver- und strahlbasierter Verfahren," *Rapid.Tech 2013*, Anwendertagung für Rapid-Technologie, Tagungsband, Erfurt, DE, 14.-15. Mai, 2013, 2013,
- [85] Rietzel, D., Kühnlein, F., Drummer, D., "Selektives Lasersintern von teilkristallinen Thermoplasten," *RTejournal - Forum für Rapid Technologie*, Band: 6, Nr. 1, 2011.
- [86] Schmachtenberg, E., Alscher, G., Brüning, S., "Lasersintern von Polyamid," *Kunststoffe*, München, Band: 87, Nr. 6, 1997, S. 773-776.
- [87] Gibson, I., Rosen, D. W., Stucker, B., *Additive Manufacturing Technologies - Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. New York - Heidelberg - Dordrecht - London: Springer US, 2010.
- [88] Chua, C. K., Leong, K. F., Lim, C. S., *Rapid Prototyping: Principles and Applications*, 2. Auflage. Singapur: World Scientific Publishing, 2003.
- [89] Nelson, J. C., "Selective Laser Sintering: A Definition of the Process and an Empirical Sintering Model," Dissertation, University of Texas at Austin, 1993.
- [90] Dalgarno, K. W., Childs, T. H. C., Rowntree, I., Rothwell, L., "Finite element analysis of curl development in the selective laser sintering process.," in D. Bourell: *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, Texas, USA, 1996, S. 559-566.
- [91] Wilkening, C., "Lasersintern als Rapid Prototyping Verfahren : Möglichkeiten und Grenzen," Dissertation, Technische Universität München, 1997.
- [92] Schmid, M., *Selektives Lasersintern (SLS) mit Kunststoffen (Technologie, Prozesse und Werkstoffe)*. HANSER, 2015.
- [93] Rietzel, D., Drexler, M., Drummer, D., "Grundlegende Betrachtungen zur Modellierung transienter thermischer Vorgänge beim selektiven Lasersintern von Thermoplasten," *RTejournal - Forum für Rapid Technologie*, Band: 8, Nr. 1, 2011.
- [94] Drummer, D., Rietzel, D., Kühnlein, F., "Development of a characterization approach for the sintering behavior of new thermoplastics for selective laser sintering," *Physics Procedia*, Band: 5, 2010/01/01/ 2010, S. 533-542.
- [95] Pfister, A., "Neue Materialsysteme für das Dreidimensionale Drucken das Selektive Lasersintern," Dissertation, Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., Freiburg, 2005.
- [96] Kruth, J. P., Levy, G., Schindel, R., Craeghs, T., Yasa, E., "Consolidation of Polymer Powders by Selective Laser Sintering " in *Proceedings of the 3rd International Conference on Polymers and Moulds Innovations*, University College Gent, 2008, S. 15-30.

-
- [97] Hellmann, G., "Aufbau einer Versuchsanlage zur Modellierung des Selektiven Laser Sinter Prozesses," Unveröffentlichte Studienarbeit, IKM, Universität-GH Essen, Essen, 1999.
- [98] Orillard, E., "Modifikation der Oberflächenstruktur von lasergesinterten Proben aus Polyamid 12 (PA12) mittels thermischer Nachbehandlung," Unveröffentlichte Diplomarbeit, IKM, Universität-GH Essen, Essen, 1998.
- [99] Podszun, W., Harrison, D., Alscher, G., "Verfahren und Material zur Herstellung von Modellkörpern - Perlpolymerisate zum Lasersintern," Patent Patentschrift DE 198 20 725A1 18.11.1999, 1999.
- [100] Drummer, D., Greiner, S., Zhao, M., Wudy, K., "A novel approach for understanding laser sintering of polymers," Additive Manufacturing, Band: 27, 2019/05/01/ 2019, S. 379-388.
- [101] Schmachtenberg, E., Seul, T., "Model of isothermic laser sintering," 60th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC), San Francisco / Vereinigte Staaten von Amerika, 2002,
- [102] Kaddar, W., "Die gerative Fertigung mittels Laser-Sintern: Scanstrategien, Einflüsse verschiedener Prozessparameter auf die mechanischen und optischen Eigenschaften beim LS von Thermoplasten und deren Nachbearbeitungsmöglichkeiten," Dissertation, Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Universität Duisburg-Erlangen, Duisburg-Erlangen, 2010.
- [103] Meiners, W., "Direktes selektives Laser Sintern einkomponentiger metallischer Werkstoffe," Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH Aachen, Aachen, 1999.
- [104] Starr, T. L., Gornet, T. J., Usher, J. S., "The effect of process conditions on mechanical properties of laser-sintered nylon," Rapid Prototyping Journal, Band: 17, Nr. 6, 2011, S. 418-423.
- [105] Griebbach, S., "Korrelation zwischen Materialzusammensetzung, Herstellungsbedingungen und Eigenschaftsprofil von lasergesinterten Polyamid-Werkstoffen," Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle-Wittenberg, 2012.
- [106] Usher, J. S., Gornet, T. J., Starr, T. L., "Weibull growth modeling of laser-sintered nylon 12," Rapid Prototyping Journal, Band: 19, Nr. 4, 2013, S. 300-306.
- [107] Caulfield, B., McHugh, P. E., Lohfeld, S., "Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process," Journal of Materials Processing Technology, Band: 182, Nr. 1–3, 2007, S. 477-488.
- [108] Kruth, J. P., Levy, G., Klocke, F., Childs, T. H. C., "Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing," CIRP Annals - Manufacturing Technology, Band: 56, Nr. 2, 2007/01/01 2007, S. 730-759.
- [109] Kruth, J. P., Mercelis, P., Vaerenbergh, J. V., Froyen, L., Rombouts, M., "Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting," Rapid Prototyping Journal, Band: 11, Nr. 1, 2005, S. 26-36.
- [110] K. Tolochko, N., K. Arshinov, M., Gusarov, A., I. Titov, V., Laoui, T., Froyen, L., "Mechanisms of selective laser sintering and heat transfer in Ti powder," Rapid Prototyping Journal, Band: 9, 2003.
- [111] Karapatis, P., "A sub-process approach of selective laser sintering," 2002.

-
- [112] Rombouts, M., "Selective laser sintering / melting of iron-based powders," Dissertation, Faculteit Ingenieurswetenschappen, Department Metaalkundeen, Katholieke Universiteit Leuven, Belgien, 2006.
- [113] Levy, G. N., Schindel, R., Kruth, J. P., "RAPID MANUFACTURING AND RAPID TOOLING WITH LAYER MANUFACTURING (LM) TECHNOLOGIES, STATE OF THE ART AND FUTURE PERSPECTIVES," CIRP Annals, Band: 52, Nr. 2, 2003/01/01/ 2003, S. 589-609.
- [114] Ferry, J. D., Viscoelastic Properties of Polymers. 3rd Ed. John Wiley & Sons, 1980.
- [115] Reichstein, H., "Beschreibung und Entwicklung von Polymersinterverfahren," Dissertation, RWTH Aachen, Aachen, 1982.
- [116] T. Bellehumeur, C., Kontopoulou, M., Vlachopoulos, J., "The Role of Viscoelasticity in Polymer Sintering," Rheologica Acta, Band: 37, 1998, S. 270-278.
- [117] Ryder, G. J., Berzins, M., Childs, T. H. C., "Modelling Simple Feature Creation in Selective Laser Sintering," in D. Bourell: Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, Texas, USA, 1996, S. 567-574.
- [118] Sun, M.-S. M., "Physical Modeling of the Selective Laser Sintering Process," Dissertation, University of Texas at Austin, 1991.
- [119] Scribber, E., Baird, D., Wapperom, P., "The role of transient rheology in polymeric sintering," Rheologica Acta, Band: 45, 2006, S. 825-839.
- [120] Fischer, P., Karapatis, N., Romano, V., Glardon, R., Weber, H. P., "A model for the interaction of near-infrared laser pulses with metal powders in selective laser sintering," Applied Physics A, Band: 74, 2002, S. 467-474.
- [121] Stoeckert, K., Woebcken, W., Kunststoff-Lexikon, 9. Auflage. München: Hanser Fachbuch, 1997.
- [122] Kruth, J. P., Froyen, L., Rombouts, M., Van Vaerenbergh, J., Mercells, P., "New Ferro Powder for Selective Laser Sintering of Dense Parts," CIRP Annals, Band: 52, Nr. 1, 2003/01/01/ 2003, S. 139-142.
- [123] V. Kuznetsov, M., Parkin, I., Kvik, Å., Busurin, S., Shishkovsky, I., Morozov, I., "Advanced Ways and Experimental Methods in Self-Propagating High- Temperature Synthesis (SHS) of Inorganic Materials," Materials Science Forum, Band: 518, 2006, S. 181-188.
- [124] Shi, Y., Chen, S., Lu, X., Huang, S., "An investigation into adopting SHS technology in SLS metallic material.," in Proceedings of the VRAP, Leiria, Portugal, 2003, S. 289-296.
- [125] Shishkovsky, I., V. Kuznetsov, M., Morozov, I., Parkin, I., "Laser-induced combustion synthesis of 3D functional materials: Computer-aided design," Journal of Materials Chemistry, Band: 14, 2004, S. 3444-3448.
- [126] Slocombe, A., Li, L., "Selective laser sintering of TiC–Al₂O₃ composite with self-propagating high-temperature synthesis," Journal of Materials Processing Technology, Band: 118, 2001, S. 173–178.
- [127] Noorani, R., I., Rapid Prototyping: Principles and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.
- [128] Dotchev, K., "Recycling of polyamide 12 based powders in the laser sintering process," Rapid Prototyping Journal, Band: 15, Nr. 3, 2009, S. 192-203.

- [129] Wudy, K., Drummer, D., Kühnlein, F., Drexler, M., "Influence of degradation behavior of polyamide 12 powders in laser sintering process on produced parts," AIP Conference Proceedings, Band: 1593, Nr. 1, 2014, S. 691-695.
- [130] Blattmeier, M., Strukturanalyse von lasergesinterten Schichtverbunden mit werkstoffmechanischen Methoden. Vieweg+Teubner Verlag, 2012.
- [131] Weber, D., "CO2-Laser Wissen," 2015, Stand: 06.06.2017, Verfügbar unter: <http://weber-stempel.de/co2-laser-wissen.html>
- [132] Eichler, H. J., Eichler, J., Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen, 7 ed. Berlin Heidelberg: Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2010, S. XII, 490.
- [133] Bliedner, J., Müller, H., Barz, A., Lasermaterialbearbeitung: Grundlagen - Verfahren - Anwendungen - Beispiele. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013.
- [134] Raulin, C., Karsai, S., Lasertherapie der Haut. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [135] Weber, D., "Nd:YAG-Laser Wissen," 2015, Stand: 06.06.2017, Verfügbar unter: <http://weber-stempel.de/nd-yag-wissen.html>
- [136] Kruth, J. P., Wang, X., Laoui, T., Froyen, L., "Lasers and materials in selective laser sintering," Assembly Automation, Band: 23, Nr. 4, 2003, S. 357-371.
- [137] Laoui, T., Wang, X., Childs, T. H. C., Kruth, J. P., Froyen, L., "Laser Penetration in a Powder Bed During Selective Laser Sintering of Metal Powders: Simulations Versus Experiments," 2000, S. 453-460, Stand: 06.06.2017, Verfügbar unter: <https://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/2000/2000-55-Laoui.pdf>
- [138] Wang, X. C., Kruth, J. P., "Energy Absorption and Penetration in Selective Laser Sintering: A Ray Tracing Model," 2000, S. 673-683, Stand: 06.06.2017, Verfügbar unter: <http://studylib.net/doc/7412916/simulation-of-the-selective-laser-sintering-process>
- [139] Nöken, S., "Technologie des Selektiven Lasersinterns von Thermoplasten," Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH Aachen, Aachen, 1997.
- [140] Deckard, C., "Selective Laser Sintering," Dissertation, University of Texas at Austin, 1988.
- [141] Dickens, E., Biing, E., Taylor, G., Magistro, A., Ng, H., "Sinterable semi-crystalline powder and near-fully dense article formed therewith," US, 1994.
- [142] Lanzl, L., Wudy, K., Greiner, S., Drummer, D., "Selective laser sintering of copper filled polyamide 12: Characterization of powder properties and process behavior," Polymer Composites, Band: 40, Nr. 5, 2019, S. 1801-1809.
- [143] Wilkening, C., "Lasersintern als Rapid-Prototyping-Verfahren: Möglichkeiten und Grenzen," Dissertation, Technische Universität München, München, 1997.
- [144] Keller, B., "Rapid Prototyping: Grundlagen zum selektiven Lasersintern von Polymerpulvern," Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, 1998.
- [145] Gibson, I., Shi, D., "Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process," Rapid Prototyping Journal, Band: 3, Nr. 4, 1997/12 1997, S. 129-136.
- [146] Rietzel, D., Wendel, B., Feulner, R. W., Schmachtenberg, E., "Neue Kunststoffpulver für das Selektive Lasersintern," Kunststoffe Band: 2, 2008, S. 65-68.

-
- [147] Mazzoli, A., Moriconi, G., Pauri, M. G., "Characterization of an aluminum-filled polyamide powder for applications in selective laser sintering," *Materials & Design*, Band: 28, Nr. 3, 2007/01/01/ 2007, S. 993-1000.
- [148] Kühnlein, F., Rietzel, D., Drummer, D., "Funktionalisierte Bauteile durch Selektives Maskensintern," *RTejournal - Forum für Rapid Technologie*, Band: 6, Nr. 1, 2009.
- [149] Athreya, S. R., "Processing and Characterization of Carbon Black-Filled Electrically Conductive Nylon-12 Nanocomposites Produced by Selective Laser Sintering," Dissertation, George W. Woodruff School of Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology College of Engineering, 2010.
- [150] Athreya, S. R., Kalaitzidou, K., Das, S., "Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive Nylon-12 nanocomposite produced by selective laser sintering," *Materials Science and Engineering: A*, Band: 527, Nr. 10–11, 2010, S. 2637-2642.
- [151] Athreya, S. R., Kalaitzidou, K., Das, S., "Mechanical and microstructural properties of Nylon-12/carbon black composites: Selective laser sintering versus melt compounding and injection molding," *Composites Science and Technology*, Band: 71, Nr. 4, 2011, S. 506-510.
- [152] Bai, J., Goodridge, R. D., Hague, R. J., Song, M., "Carbon Nanotube Reinforced Polyamide 12 Nanocomposites for Laser-Sintering," *Proceedings of the 23rd International Solid Freeform Fabrication Symposium (SFF 2012)*, 2012, S. 98-107.
- [153] Bai, J., Goodridge, R. D., Hague, R. J. M., Song, M., Okamoto, M., "Influence of carbon nanotubes on the rheology and dynamic mechanical properties of polyamide-12 for laser sintering," *Polymer Testing*, Band: 36, 2014, S. 95-100.
- [154] Goodridge, R. D. et al., "Processing of a Polyamide-12/carbon nanofibre composite by laser sintering," *Polymer Testing*, Band: 30, Nr. 1, 2011, S. 94-100.
- [155] Salmoria, G. V., Paggi, R. A., Lago, A., Beal, V. E., "Microstructural and mechanical characterization of PA12/MWCNTs nanocomposite manufactured by selective laser sintering," *Polymer Testing*, Band: 30, Nr. 6, 2011, S. 611-615.
- [156] Yan, C., Hao, L., Xu, L., Shi, Y., "Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering," *Composites Science and Technology*, Band: 71, Nr. 16, 2011, S. 1834-1841.
- [157] Zheng, H., Zhang, J., Lu, S., Wang, G., Xu, Z., "Effect of core-shell composite particles on the sintering behavior and properties of nano-Al₂O₃/polystyrene composite prepared by SLS," *Materials Letters*, Band: 60, Nr. 9–10, 2006, S. 1219-1223.
- [158] Lao, S. et al., "Flammability and Thermal Properties of Polyamid 11-Alumina Nanocomposite," in *Proceedings of the 20th International Solid Freeform Fabrication Symposium (SSF 2009)*, The University of Texas at Austin, 2009, S. 529-537.
- [159] Kim, J., Creasy, T. S., "Measurement of Sintering Characteristics of Clay-Reinforced Polyamide 6 Nanocomposite," in *Proceedings of the Antec Conference 2004*, Chicago, Society of Plastics Engineers, 2004, S. 1325-1329.
- [160] Koo, J. H. et al., "Polyamide Nanocomposites for Selective Laser Sintering."
- [161] Yan, C. Z., Shi, Y. S., Yang, J. S., Liu, J. H., "An organically modified montmorillonite/nylon-12 composite powder for selective laser sintering," *Rapid Prototyping Journal*, Band: 17, Nr. 1, 2011, S. 28-36.

-
- [162] Wahab, M. S., Dalgarno, K. W., Cochrane, R. F., Hassan, S., "Development of Polymer Nanocomposites for Rapid Prototyping Process," in Proceedings of the World Congress on Engineering 2009 Vol. II (WCE 2009), London, UK, 2009, Band: 2.
- [163] Wahab, M. S., Dalgarno, K. W., Cochrane, R. F., "Selective Laser Sintering of Polymer Nanocomposites for Rapid Prototyping Process," in Proceedings of the 18th International Solid Freeform Fabrication Symposium (SFF 2007), The University of Texas at Austin, 2007, S. 358-366.
- [164] Kim, C. K., Saotome, T., Hahn, H. T., Bang, Y. G., Sung, W. B., "Development of Nanocomposites Powders for the SLS Process to Enhance Mechanical Properties," Proceedings of the 18th International Solid Freeform Fabrication Symposium (SFF 2007), 2007, S. 367-376.
- [165] Wudy, K., Lanzl, L., Drummer, D., "Selective Laser Sintering of Filled Polymer Systems: Bulk Properties and Laser Beam Material Interaction," Physics Procedia, Band: 83, 2016/01/01/ 2016, S. 991-1002.
- [166] Wudy, K., Hinze, M., Ranft, F., Drummer, D., Schwieger, W., "Selective laser sintering of zeolite filled polypropylene composites: Processing and properties of bulk adsorbents," Journal of Materials Processing Technology, Band: 246, 2017/08/01/ 2017, S. 136-143.
- [167] Hao, L., Savalani, M. M., Zhang, Y., Tanner, K. E., Harris, R. A., "Effects of Material Morphology and Processing Conditions on the Characteristics of Hydroxyapatite and High-Density Polyethylen Biocomposites by Selective Laser Sintering," in Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Application, Bd. 220, 2006, S. 125-137.
- [168] Savalani, M. M., Hao, L., Dickens, P. M., Zhang, Y., Tanner, K. E., Harris, R. A., "The effects and interactions of fabrication parameters on the properties of selective laser sintered hydroxyapatite polyamide composite biomaterials," Rapid Prototyping Journal, Band: 18, Nr. 1, 2012/01/13 2012, S. 16-27.
- [169] Wohlers, T. T., Wohlers Associates, I., Wohlers Report 2010: Additive Manufacturing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report. Wohlers Associates, 2010.
- [170] Meyer, K.-R., Hornung, K.-H., Smigerski, H.-J., "Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Beschichtungsmitteln auf der Basis von Polyamiden mit mindestens 10 aliphatisch gebundenen Kohlenstoffatomen pro Carbonamidgruppe," Patent Patent DE 2906647 B1, 1980.
- [171] Wilczok, N., Dreske, G., Baumann, F. E. D., "Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Feinstpulvern und deren Verwendung," ed: Google Patents, 1996.
- [172] Wilczok, N., Dreske, G., Baumann, F. E. D., "Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Feinstpulvern," ed: Google Patents, 1995.
- [173] Baumann, F., Wilczok, N., "Herstellung von Polyamid-Fällpulvern mit enger Korngrößenverteilung und niedriger Porosität," Patent Hüls AG, Patent DE 19708946 A1, 1998.
- [174] Salman, A. D., Ghadiri, M., Hounslow, M. J., "Particle Breakage," in Handbook of Powder Technology, Band: 12: Elsevier Science, 2007.
- [175] Rietzel, D., Aquite, W., Drummer, D., Osswald, T., "Polymer Powders for Selective Laser Sintering: Production and Characterization," in Proceedings of the 44th

- Conference on Manufacturing Systems, University of Wisconsin-Madison, 2011, S. 1-6.
- [176] Plahuta, I., "Verfahren zum Kryogenzerkleinern eines Schüttgutes sowie Anlagen zum Kryogenzerkleinern eines Schüttgutes," Patent Patent DE 10352300 A1, 2003.
- [177] Schmidt, J., Sachs, M., Fanselow, S., Wirth, K.-E., Peukert, W., "Neue Ansätze zur Herstellung gut fließfähiger Polymerpartikelsysteme zum Einsatz im Laserstrahlschmelzen von Kunststoffen," in Neue Entwicklungen in der Additiven Fertigung : Beiträge aus der wissenschaftlichen Tagung der Rapid.Tech 2015, Witt, G., Wegner, A., Sehr, T. J., Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, S. 3-11.
- [178] Schmidt, J. et al., "A Novel Process Chain for the Production of Spherical SLS Polymer Powders with Good Flowability," *Procedia Engineering*, Band: 102, 2015/01/01 2015, S. 550-556.
- [179] Schmidt, J. et al., "A novel process route for the production of spherical LBM polymer powders with small size and good flowability," *Powder Technology*, Band: 261, 2014, S. 78-86.
- [180] Drummer, D., Weidner, E., "Additive Fertigung laserdirektstrukturierter PBT-Bauteile - AFDiBa," Lehrstuhl für Kunststofftechnik an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen-Nürnberg; Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (UMSICHT), Erlangen, 2011.
- [181] Goodridge, R. D., Tuck, C. J., Hague, R. J. M., "Laser sintering of polyamides and other polymers," *Progress in Materials Science*, Band: 57, Nr. 2, 2012, S. 229-267.
- [182] Yan, C., Shi, Y., Yang, J., Liu, J., "Investigation into the selective laser sintering of styrene-acrylonitrile copolymer and postprocessing," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Band: 51, Nr. 9, 2010, S. 973-982.
- [183] Yan, C., Shi, Y., Hao, L., "Investigation into the Differences in the Selective Laser Sintering between Amorphous and Semi-crystalline Polymers," *International Polymer Processing*, Band: 26, Nr. 4, 2011/09/01 2011, S. 416-423.
- [184] Schmidt, J., Sachs, M., Blümel, C., Fanselow, S., Winzer, B., Wirth, K.-E., "A Novel Process Route for the Production of Polymer Powders of Small Size and Good Flowability for Selective Laser Sintering of Polymers," in *Proceedings of the Fraunhofer Direct Digital Manufacturing Conference 2014*, Berlin, 2014.
- [185] Schmachtenberg, E., Feulner, R., Rietzel, D., Wendel, B., "Wechselwirkungen Kunststoff-Laserprozess," *Kunststofftechnik*, Band: 4, Nr. 3, 2008, S. 1-19.
- [186] Drummer, D., Medina-Hernández, M., Drexler, M., Wudy, K., "Polymer Powder Production for Laser Melting Through Immiscible Blends," *Procedia Engineering*, Band: 102, 2015/01/01/ 2015, S. 1918-1925.
- [187] Christoph, W., Scholten, H. D., "Verwendung eines Polyamids 12 für selektives Laser-Sintern," ed: Google Patents, 2007.
- [188] Ge, W. et al., "New Paradigm of Particle Science and Technology Proceedings of The 7th World Congress on Particle Technology A Novel Process Chain for the Production of Spherical SLS Polymer Powders with Good Flowability," *Procedia Engineering*, Band: 102, 2015/01/01 2015, S. 550-556.
- [189] Schmidt, J., Peukert, W., Wirth, K.-E., Sachs, M., Blümel, C., "Strahlschmelzverfahren: Einstellung der Dispersität und Funktionalisierung von

- Partikeln," in Industriekolloquium des Sonderforschungsbereiches 814 - Additive Fertigung, Erlangen, 2012, S. 11-25: Sonderforschungsbereich 814 - Additive Fertigung.
- [190] Aquite, W., Launhardt, M., Osswald, T., "Manufacturing of Micropellets using Rayleigh Disturbances," in Proceedings of the 44th Conference on Manufacturing Systems, University of Wisconsin-Madison, 2011, S. 1-4.
- [191] Rechberger, M., Eloo, C., Renner, M., "Neue thermoplastische Werkstoffe für das SLS: Vom Polyamid zum Funktionswerkstoff," in Tagungsband 14. Anwenderforum Rapid Production Development (RPD), Fraunhofer IPA, Stuttgart, 2009: Fraunhofer IPA.
- [192] Eloo, C., Rechberger, M., "Neue Technologien zur Herstellung thermoplastischer Pulver," in 5. Symposium Partikeltechnologie, Pfitztal, Fraunhofer Verlag, 2011, S. 353-366.
- [193] Furth, C. J., Feulner, R., Schmachtenberg, E., "Fasern zur Verwendung bei der Herstellung eines schichtweise aufgebauten Formkörpers, Patent EP2282884A2," 2008.
- [194] Osswald, T. A., Aquite, W., "Micropelletizing using Rayleigh Disturbances," in Proceedings of the 28th annual meeting of the Polymer Processing Society, PPS-28, Pattaya (Thailand), 2012.
- [195] N., N., "Neue Werkstoffe für das Selektive Lasersintern durch Konvertieren von primärgesponnenen Chemiefasern, IGF-Vorhaben Nr. 16111 N," DECHEMA - Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt am Main, Stand: 03.04.2017, Verfügbar unter: <http://dechema.de/16111+N.htm>
- [196] Wulforth, J., "Neue Werkstoffe für das Selektive Lasersintern durch Konvertieren von primärgesponnenen Chemiefasern," Aachen, Förderkennzeichen AIF16111, 2011.
- [197] Sauer, A., "Optimierung der Bauteileigenschaften beim Selektiven Lasersintern von Thermoplasten," Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2005.
- [198] Pahl, M., "Mischen von Schüttgütern," Schüttguttechnik in der Kunststoffindustrie - Neues und Bewährtes, 24. Jahrestreffen (VKI-K), 1998, S. 51.
- [199] Laumer, T., Stichel, T., Appel, P., Amend, P., "Untersuchungen zum Absorptionsverhalten von Pulverschüttungen für das Laserstrahlschmelzen von Kunststoffen," Tagungsband Rapid.Tech. 2013, 2013.
- [200] Steinberger, J., "Optimierung des Selektiven-Laser-Sinterns zur Herstellung von Feingußteilen für die Luftfahrtindustrie," Dissertation, TU München, 2001.
- [201] Keller, B., Pfeifer, R., Su, W. N., Eyerer, P., "Temperature dependent optical properties of polymers as a basis for laser process modelling," in Proceedings of the 9th International Solid Freeform Fabrication Symposium (SSF 1998), The University of Texas at Austin, 1998, S. 549-556.
- [202] Klein, R. M., "Bearbeitung von Polymerwerkstoffen mit infraroter Laserstrahlung," Dissertation, RWTH aachen, 1990.
- [203] Träger, F., Springer Handbook of Lasers and Optics, 2. Auflage. Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [204] Mie, G., "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," Annalen der Physik, Band: 330, Nr. 3, 1908, S. 377-445.

-
- [205] Poprawe, R., Lasertechnik für die Fertigung: Grundlagen, Perspektiven und Beispiele für den innovativen Ingenieur, 1. Auflage. Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [206] Wagner, C., "Untersuchungen zum selektiven Lasersintern von Metallen," Dissertation, RWTH Aachen, 2003.
- [207] Hänsch, D., "Die optischen Eigenschaften von Polymeren und ihre Bedeutung für das Durchstrahlschweißen mit Diodenlaser," Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH Aachen, 2001.
- [208] Frick, T., Hopfner, M., Laserstrahlschweißen von Kunststoffen - Band 1, 2. Auflage. Erlangen: Bayerisches Laserzentrum, 2005.
- [209] Tolochko, N. K., Khlopkov, Y. V., Mozzharov, S. E., Ignatiev, M. B., Laoui, T., Titov, V. I., "Absorptance of powder materials suitable for laser sintering," Rapid Prototyping Journal, Band: 6, Nr. 3, 2000, S. 155-161.
- [210] Beyer, E., Herziger, G., Weber, H., Schweißen mit Laser: Grundlagen. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [211] Bonten, C., Tüchert, C., "Welding of Plastics—Introduction into Heating by Radiation," Journal of Reinforced Plastics and Composites, Band: 21, Nr. 8, May 1, 2002, S. 699-709.
- [212] von Allmen, M., Blatter, A., Laser-Beam Interactions with Materials: Physical Principles and Applications, 2. Auflage (Springer Series in Materials Science). Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995.
- [213] Kokhanovsky, A. A., Optics of Light Scattering Media: Problems and Solutions, 2. Auflage. Chichester: Praxis Publishing, 2001.
- [214] Brügel, W., Physik und Technik der Ultrarotstrahlung. Hannover: Curt R. Vincentz Verlag, 1961.
- [215] Zinth, W., Zinth, U., Optik: Lichtstrahlen - Wellen - Photonen. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2013.
- [216] Meeten, G. H., Optical Properties of Polymers, 1. Auflage. London, New York: Elsevier Applied Science Publisher, 1986.
- [217] Ho, H. C. H., "Properties and Morphological Development of Laser Sintered Polycarbonate and its Composites," Dissertation, University of Hong Kong, 2001.
- [218] Fan, K. M., Wong, K. W., Cheung, W. L., Gibson, I., "Reflectance and transmittance of TrueForm™ powder and its composites to CO2 laser," Rapid Prototyping Journal, Band: 13, Nr. 3, 2007, S. 175-181.
- [219] Frick, T., "Untersuchung der prozessbestimmenden Strahl-Stoff-Wechselwirkungen beim Laserstrahlschweißen von Kunststoffen," Meisenbach, Bamberg, 2007.
- [220] Duley, W., Laser Processing and Analysis of Materials. New York: Springer US, 1983.
- [221] Gogolewski, S., Czerntawska, K., Gastorek, M., "Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 12 (polylauro lactam)," Colloid and Polymer Science, Band: 258, Nr. 10, 1980, S. 1130-1136.
- [222] Majewski, C. E., H., Z., Hopkinson, N., "Effects of Degree of Particle Melt and Crystallinity in SLS Nylon-12 Parts," in Proceedings of the 19th International Solid

- Freeform Fabrication Symposium (SFF 2008), University of Texas at Austin, 2008, S. 45-54.
- [223] Hopkinson, N., Majewski, C. E., Zarringhalam, H., "Quantifying the degree of particle melt in Selective Laser Sintering®," *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, Band: 58, Nr. 1, 2009, S. 197-200.
- [224] Zarringhalam, H., Majewski, C., Hopkinson, N., "Degree of particle melt in Nylon-12 selective laser-sintered parts," *Rapid Prototyping Journal*, Band: 15, Nr. 2, 2009, S. 126-132.
- [225] Zarringhalam, H., "Investigation into Crystallinity and Degree of Particle Melt in Selective Laser Sintering," Dissertation, Loughborough University, 2007.
- [226] Childs, T. H. C., Berzins, M., Ryder, G. J., Tontowi, A., "Selective laser sintering of an amorphous polymer—simulations and experiments," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, Band: 213, Nr. 4, April 1, 1999 1999, S. 333-349.
- [227] Rechtenwald, T., Roth, S., Pohle, D., "Funktionsprototypen aus PEEK," *Kunststoffe*, Band: 96, Nr. 11, 2006, S. 62-68.
- [228] Schmidt, M., Pohle, D., Rechtenwald, T., "Selective Laser Sintering of PEEK," *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, Band: 56, Nr. 1, 2007/01/01 2007, S. 205-208.
- [229] Dupin, S., "Etude fondamentale de la transformation du polyamide 12 par frittage laser: Mécanismes physico-chimiques et relations microstructures / propriétés," Dissertation, Universität Lyon, 2012.
- [230] Leigh, D. K., "A Comparison of Polyamide 11 Mechanical Properties between Laser Sintering and Traditional Molding," in *Proceedings of the 23rd International Solid Freeform Fabrication Symposium (SFF 2012)*, University of Texas at Austin, 2012, S. 574-605.
- [231] Wartzack, S. et al., "Besonderheiten bei der Auslegung und Gestaltung lasergesinterter Bauteile," *RTEjournal - Forum für Rapid Technologie*, Band: 7, Nr. 1, 2010.
- [232] Wegner, A., Witt, G., "Betrachtung zur Pulvernutzungsdauer beim Laser-Sintern und Einfluss der Prozessführung auf die Entstehung von Ausschussbauteilen," *RTEjournal - Forum für Rapid Technologie*, Band: 2012, Nr. 9, 2012.
- [233] Wegner, A., Witt, G., "Ursachen für eine mangelnde Reproduzierbarkeit beim Laser-Sintern von Kunststoffbauteilen," *RTEjournal - Forum für Rapid Technologie*, Band: 2013, Nr. 1, 2013.
- [234] Wegner, A., Witt, G., "Laser Sintered Parts with Isotropic Mechanical Properties," *Technical Paper - Society of Manufacturing Engineers TP12PUB43*, 2012, S. 1-16.
- [235] Sauer, A., Gerd, W., "Optimierung der Eigenschaften von thermoplastischen Lasersinter-Bauteilen," *RTEjournal*, Band: 2 (2005), Nr. 2. Ausgabe, 2005.
- [236] Silverman, T. J., Kinney, A., Yong, W., Koo, J. H., "Comparison of Material Properties and Microstructure of Specimens Built Using the 3D Systems Vanguard HS and Vanguard HiQ+HS SLS Systems," in *Mechanical and Aerospace Engineering Faculty Publications*. Paper 30. Austin, TX: University of Texas at Austin, 2007, S. 392-401.
- [237] Ajoku, U., Saleh, N., Hopkinson, N., Hague, R., Erasenthiran, P., "Investigating mechanical anisotropy and end-of-vector effect in laser-sintered nylon parts,"

- Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, Band: 220, Nr. 7, July 1, 2006 2006, S. 1077-1086.
- [238] Majewski, C., Hopkinson, N., "Effect of section thickness and build orientation on tensile properties and material characteristics of laser sintered nylon-12 parts," *Rapid Prototyping Journal*, Band: 17, Nr. 3, 2011, S. 176-180.
- [239] Drummer, D., Drexler, M., Wudy, K., "Impact of Heating Rate During Exposure of Laser Molten Parts on the Processing Window of PA12 Powder," *Physics Procedia*, Band: 56, 2014/01/01/ 2014, S. 184-192.
- [240] Drummer, D., Drexler, M. J., Wudy, K., "Density of Laser Molten Polymer Parts as Function of Powder Coating Process during Additive Manufacturing," *Procedia Engineering*, Band: 102, 2015, S. 1908-1917.
- [241] Drummer, D., Drexler, M., Wudy, K., "Derivation of heating rate dependent exposure strategies for the selective laser melting of thermoplastic polymers," *AIP Conference Proceedings*, Band: 1664, Nr. 1, 2015, S. 160006.
- [242] Domininghaus, H., Eyerer, P., Elsner, P., Hirt, T., Eds. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften (VDI-Buch)*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [243] Keller, P., "Der Stoff, aus dem die Prototypen sind," *Kunststoffe*, Band: 89, Nr. 11, 1999, S. 58-61.
- [244] Jain, P. K., Pandey, P. M., Rao, P. V. M., "Effect of delay time on part strength in selective laser sintering," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Band: 43, Nr. 1, 2008, S. 117-126.
- [245] Vasquez, M., Haworth, B., Hopkinson, N., "Methods for quantifying the stable sintering region in laser sintered polyamide-12," *Polymer Engineering & Science*, Band: 53, Nr. 6, 2013, S. 1230-1240.
- [246] Griebbach, S., Lach, R., Grellmann, W., "Hochbelastbare Lasersinterteile mit homogenen Materialeigenschaften," *RTEjournal - Forum für Rapid Technologie*, Band: 5, Nr. 1, 2008.
- [247] Jain, P. K., Pandey, P. M., Rao, P. V. M., "Experimental investigations for improving part strength in selective laser sintering," *Virtual and Physical Prototyping*, Band: 3, Nr. 3, 2008/09/01 2008, S. 177-188.
- [248] Pham, D. T., Dotchev, K. D., Yusoff, W. A. Y., "Improvement of part surface finishing in laser sintering by experimental design optimisation (DOE)," in *Proceedings of Third Virtual Conference on Innovative Production Machines and Systems (IPROMS 2007)*, At Whittles Publishing, Dunbeath, Scotland and CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- [249] Reddy, T. A. J., Kumar, Y. R., Rao, C. S. P., "Determination of Optimum Process Parameters Using Taguchi's Approach to Improve the Quality of SLS Parts," in *Proceedings of the 17th IASTED International Conference on Modelling, Simulation and Optimatization*, Acta Press, 2006, S. 228-233.
- [250] Bacchewar, P. B., Singhal, S. K., Pandey, P. M., "Statistical Modelling and Optimization of Surface Roughness in the Selective Laser Sintering Process," *Proceedings of the Insitution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, Band: 221, Nr. 1, 2007, S. 35-52.

-
- [251] Wegner, A., Witt, G., "Influencing Factors on Surface Roughness in Laser Sintering and Their Effect on Process Speed," in Fraunhofer Direct Digital Manufacturing Conference Berlin, 2012.
- [252] Tumor, I. Y., Thompson, D. C., Wood, K. L., Crawford, R. H., "Characterization of surface fault patterns with application to a layered manufacturing process," *Journal of Manufacturing Systems*, Band: 17, Nr. 1, 1998/01/01 1998, S. 23-36.
- [253] Sachdeva, A., Singh, S., Sharma, V. S., "Investigating surface roughness of parts produced by SLS process," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Band: 64, Nr. 9, 2013, S. 1505-1516.
- [254] Ghanekar, A., Crawford, R., Watson, D., "Optimization of SLS Process Parameters Using D-Optimality," in *Proceedings of the 14th International Solid Freeform Fabrication Symposium (SSF 2003)*, The University of Texas at Austin, 2003, S. 348-362.
- [255] Hadro, P. J., "A Design of Experiment Approach to Determine the Optimal Process Parameters for Rapid Prototyping Machines," in *Proceedings of the 15th International Solid Freeform Fabrication Symposium (SFF 2004)*, The University of Texas at Austin, 2004.
- [256] Monzón, M., Hernández, P. M., Benítez, A. N., Marrero, M. D., Fernández, Á., "Predictability of Plastic Parts Behaviour Made from Rapid Manufacturing," *Tsinghua Science and Technology*, Band: 14, Nr. 1, 2009, S. 100-107.
- [257] Raghunath, N., Pandey, P. M., "Improving accuracy through shrinkage modelling by using Taguchi method in selective laser sintering," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, Band: 47, Nr. 6, 2007, S. 985-995.
- [258] Senthilkumaran, K., Pandey, P. M., Rao, P. V. M., "Statistical modeling and minimization of form error in SLS prototyping," *Rapid Prototyping Journal*, Band: 18, Nr. 1, 2012, S. 38-48.
- [259] Berce, P., Pacurar, R., Balci, N., Paclisan, D., "SLS Parameter Optimization Using the Taguchi Method," in *Proceedings of 2nd International Conference on Additive Technologies (ICAT 2008) and Annals of DAAAM for 2008*, DAAM International Organisation, 2008, S. 93-94.
- [260] Wang, R.-J., Wang, L., Zhao, L., Liu, Z., "Influence of process parameters on part shrinkage in SLS," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Band: 33, Nr. 5, 2007, S. 498-504.
- [261] Usher, J. S., Srinivasan, M. K., "QUALITY IMPROVEMENT OF A SELECTIVE LASER SINTERING PROCESS," *Quality Engineering*, Band: 13, Nr. 2, 2000/12/01 2000, S. 161-168.
- [262] Paris, P. C., Gomez, M. P., Anderson, W. P., "A rational analytic theory of fatigue," *The Trend in Engineering*, Band: 13, 1961, S. 9-14.
- [263] Hedicke-Höchstötter, K., Demchuck, V., Langenfelder, D., Altstädt, V., "Ermüdungsrissoausbreitungsverhalten von Polyamid-6 Nanocomposites auf der Basis von Schichtsilikaten," *Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics Technology*, Band: 3, Nr. 2, 2007.
- [264] Heidemann, J., "Ermüdungsrissoausbreitung in hochfesten Aluminium- und Titanlegierungen bei periodischen Überlasten," *Dissertation*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, 2008.

-
- [265] Richard, H. A., Sander, M., Ermüdungsrisse - Erkennen, sicher beurteilen, vermeiden, 2 ed. Vieweg+Teubner Verlag, 2012.
- [266] Paris, P. C., Erdogan, F., "A critical analysis of crack propagation laws.," *Journal Basics Engineering*, Band: 85, 1961, S. 528-534.
- [267] ISO 13586:2018-08 - Kunststoffe - Bestimmung der Bruchzähigkeit (GIC und KIC) - Linearelastische Bruchmechanik (LEFM), 2018.
- [268] Blumenauer, H., Pusch, G., Technische Bruchmechanik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1982.
- [269] Suresh, S., *Fatigue of Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [270] Schott, G., *Werkstoffermüdung - Ermüdungsfestigkeit*. Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1997.
- [271] Klesnil, M., Lukáš, P., "Influence of strength and stress history on growth and stabilisation of fatigue cracks," *Engineering Fracture Mechanics*, Band: 4, Nr. 1, 1972, S. 77-92.
- [272] Schwalbe, K.-H., *Bruchmechanik metallischer Werkstoffe*. München: Carl Hanser Verlag, 1980.
- [273] Lütjering, G., Gysler, A., Albrecht, J., "Influence of Microstructure on Fatigue Resistance," in Lütjering, G.; Nowack, H. (Hrsg.): *Fatigue '96 - Proceedings of the Sixth International Fatigue Congress*, Berlin 1996/Oxford: Pergamon, 1996, S. 893-904.
- [274] Lütjering, G., Gysler, A., Wagner, L., "Crack Propagation in Ti-Alloys," in Lacombe, P.; Tricot, R.; Beranger, G. (Hrsg.): *Sixth World Conference on Titanium*, Cannes 1988: Les Ulis Cedex: Les editions de physique, 1988, S. 71-80.
- [275] Grau, F.-J., "Einfluss der Mikrostruktur auf das Ermüdungsrisssausbreitungsverhalten von hochfesten Aluminiumlegierungen in inerter und korrosiver Umgebung," *Dissertation*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, 1994.
- [276] Blattmeier, M., Witt, G., Wortberg, J., Eggert, J., Toepker, J., "Influence of surface characteristics on fatigue behaviour of laser sintered plastics," *Rapid Prototyping Journal*, Band: 18, Nr. 2, 2012/03/02 2012, S. 161-171.
- [277] Van Hooreweder, B., Moens, D., Boonen, R., Kruth, J.-P., Sas, P., "On the difference in material structure and fatigue properties of nylon specimens produced by injection molding and selective laser sintering," *Polymer Testing*, Band: 32, Nr. 5, 2013, S. 972-981.
- [278] Salazar, A., Rico, A., Rodríguez, J., Segurado Escudero, J., Seltzer, R., Martin de la Escalera Cutillas, F., "Fatigue crack growth of SLS polyamide 12: Effect of reinforcement and temperature," *Composites Part B: Engineering*, Band: 59, 2014, S. 285-292.
- [279] DIN EN ISO 527-1:2012-06: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze, 2012.
- [280] Balzereit, S., Proes, F., Altstädt, V., Emmelmann, C., "Properties of copper modified polyamide 12-powders and their potential for the use as laser direct structurable electronic circuit carriers," *Additive Manufacturing*, Band: 23, 2018/10/01/ 2018, S. 347-354.

-
- [281] Evans, W. J., Isaac, D. H., Saib, K. S., "The effect of short carbon fibre reinforcement on fatigue crack growth in PEEK," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Band: 27, Nr. 7, 1996/01/01/ 1996, S. 547-554.
- [282] N., N., "3-D MID e.V.: Forschungsvereinigung Räumliche Elektronische Baugruppen 3-D MID e.V.," 2016, Stand: 14.11.2016, Verfügbar unter: http://www.3d-mid.de/cms/front_content.php?idcat=5
- [283] Weiß, C., *Kunststoffe in der Elektronik. Ein Handbuch für die Praxis*. Bad Salgau: Eugen G. Leuze Verlag, 2004.
- [284] N., N., "Datenblatt PA 2210 FR," EOS GmbH - Electro Optical Solutions, Krailling, Deutschland, 2013.
- [285] UL 94: Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, 2013.
- [286] N., N., "Datenblatt Vestamid X7166 nc (nf)," Evonik Industries, Essen, 16.03.2016 2014.
- [287] Baraldi, L., Ernst, C., Elspass, S., "Lasergestützte MID-Technologie " in LEF - Laser in der Elektronikproduktion & Feinwerktechnik - Tagungsband des 9. Erlanger Seminars LEF 2006, Bamberg, 2006, Bamberg.
- [288] Dietrich, O., "Messer Group GmbH," ed. Krefeld, Deutschland, 2016.
- [289] Technische Universität Hamburg-Harburg, I. f. L.-u. A. i., "ZIM-Kooperationsprojekt "LASTRONIK - Laseradditive Fertigung von elektronischen Bauteilen (KF 21162728CK3)" - Teilvorhaben "Entwicklung eines laseradditiven Fertigungsprozesses für dreidimensionale Schaltungsträger sowie anschließende optische Oberflächenaktivierung zur Leiterbahnerzeugung"," ed. Hamburg, 01.07.2014 - 31.08.2016.
- [290] DIN EN ISO 178:2013-09: Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften, 2013.
- [291] ISO 15850:2014-02: Kunststoffe - Bestimmung der Ermüdungsrissoausbreitung unter Zugbeanspruchung - Anwendung linear elastischer Bruchmechanik., 2014.
- [292] DIN EN ISO 4287:2010-07: Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, DEfinitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit (ISO 4287:1997 + Cor 1:1998 + Cor 2:2005 + Amd 1:2009); Deutsche Fassung EN ISO 4287:1998 + AC:2008 + A1:2009, 2010.
- [293] DIN EN ISO 62:2008-05: Kunststoffe - Bestimmung der Wasseraufnahme, 2008.
- [294] IPC-TM-650 TEST METHODS MANUAL: No. 2.5.5.9: Permittivity and Loss Tangent, Parallel Plate, 1 MHz to 1.5 GHz, 1998.
- [295] ASTM E1269-11: Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry, 2011.
- [296] ISO 11357-1:2016-09 Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 1: Allgemeine Grundlagen, 2016.
- [297] ISO 11357-2:2013-05 Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 2: Bestimmung der Glasübergangstemperatur und der Glasübergangsstufenhöhe, 2013.

-
- [298] ISO 11357-3:2018-03 Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 3: Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationstemperatur und der Schmelz- und Kristallisationsenthalpie, 2018.
- [299] Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P., Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. 2. Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 2003.
- [300] N., N., "DIN 52 612: Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit dem Plattengerät, Teil 1: Durchführung und Auswertung," 1979.
- [301] IPC-TM-650 TEST METHODS MANUAL: No. 2.4.24: Glass Transition Temperature and Z-axis Thermal Expansion TMA, 1994.
- [302] DIN EN 843-1:2008-08: Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit, 2008.
- [303] Kothmann, M. H., "Einfluss der Nanopartikelgeometrie auf die Bruchzähigkeit und das Ermüdungsrissoausbreitungsverhalten von Epoxidharzen," Dissertation, Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2017.
- [304] Saxena, A., Hudak, S., "Review and Extension of Compliance Information for Common Crack Growth Specimens," International Journal of Fracture, Band: 14, 1978, S. 453-468.
- [305] DIN EN 60249-1: Basismaterialien für gedruckte Schaltungen, 1994.
- [306] DIN IEC 60326-3:1985-03 Gedruckte Schaltungen; Leiterplatten; Gestaltung und Anwendung von Leiterplatten, 1985.
- [307] Domberg, L., "Untersuchung der Laserstrahlaktivierung von kupfergefülltem PA 12 für selektive Metallisierung von SLS-Bauteilen," Bachelorarbeit, Department Maschinenbau und Produktion der Fakultät Technik und Informatik, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, Hamburg, 2016.
- [308] KG, L. E. G. C. R., "ZIM-Kooperationsprojekt "LASTRONIK - Laseradditive Fertigung von elektronischen Bauteilen (KF 21162728CK3)" - Teilvorhaben "Metallisierungsverfahren von laseradditiv gefertigten 3D-Schaltungsträgern"," ed. Weiden, 01.07.2014 - 31.08.2016.
- [309] Njuhovic, E., "Einfluss der Grenzflächenstruktur auf die mikro-mechanischen Versagensmechanismen metallisierter Faserverbundkunststoffe," Dissertation, Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2018.
- [310] Schmid, M., Wegener, K., "Thermal and Molecular Properties of Polymer Powders for Selective Laser Sintering (SLS)," Polymer Processing Society (PPS) 2015, Graz, Österreich, 21. - 25.9. 2015,
- [311] Shi, D., Gibson, I., "Surface finishing of selective laser sintering parts with robot," Solid Freeform Fabrication Proceedings, Proceedings of the SFF Symposium, Austin, US, Aug 10-12, 1998, 1998,
- [312] Köck, J., "Analyse der Oberflächenqualität lasergesinterter Bauteile in Abhängigkeit des Alterungszustandes," Projektarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, GRIN Verlag, Erlangen-Nürnberg, 2017.
- [313] Chua, C. K., Leong, K. F., Lim, C. S., Rapid Prototyping: Principles and Applications. World Scientific, 2003.

-
- [314] Pilipović, A. et al., "Influence of laser sintering parameters on mechanical properties of polymer products," 3rd International Conference on Additive Technologies iCAT2010, 22.-24.09.2010, Nova Gorica, Slovenia, 2010,
- [315] Amesöder, S., "Wärmeleitende Kunststoffe für das Spritzgießen," Dissertation, Lehrstuhl für Kunststofftechnik (LKT), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen-Nürnberg, 2010.
- [316] Ehrenstein, G. W., Polymer-Werkstoffe - Struktur - Eigenschaften - Anwendungen. München: Carl Hanser Verlag, 2011.
- [317] Baur, Brinkmann, Osswald, Rudolph, Schmachtenberg, "Saechtling Kunststoff Taschenbuch," in Saechtling Kunststoff Taschenbuch: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013, S. I-XXIV.
- [318] Menges, G. H., E.; Michaeli, W.; Schmachtenberg, E., Werkstoffkunde Kunststoffe. München: Carl Hanser Verlag, 2002.
- [319] Schwarzl, F. R., Polymermechanik - Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren. Berlin: Springer Verlag, 1990.
- [320] Lechner, M. D., Gehrke, K., Nordmeier, E. H., 5, Ed. Makromolekulare Chemie - Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker. Springer Spektrum, 2014.
- [321] Witt, G., Wegner, A., "Optimale Energieeinträge für die Verarbeitung unterschiedlicher kommerzieller Polyamid 11 und 12-Pulver sowie eines neu entwickelten Polyethylen-Pulvers beim Laser-Sintern," in Neue Entwicklungen in der Additiven Fertigung : Beiträge aus der wissenschaftlichen Tagung der Rapid.Tech 2015, Witt, G., Wegner, A., Sehr, T. J., Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, S. 43-61.
- [322] Michler, G. H., Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen. München, Wien: Carl Hanser Verlag München Wien, 1992.
- [323] Skolaut, W., Maschinenbau - Ein Lehrbuch für das ganze Bachelor-Studium. Heidelberg, Deutschland: Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [324] Wiechmann, R., "Experiences with peel strength.," Circuit World, Band: 32, Nr. 3, 2006, S. 30-39.
- [325] IPC-4101B: Spezifikationen für Basismaterialien für starre Leiterplatten und Multilayerleiterplatten, 2007.
- [326] Baur, E. B., S.; Osswald, T. A.; Schmachtenberg, E., Saechtling Kunststoff Taschenbuch. Carl Hanser Verlag, 2007.

Publikationen

Begutachtete Publikationen:

S. Balzereit, F. Proes, V. Altstädt, C. Emmelmann

Influence of volume energy density on the mechanical properties of selective laser sintered polyamide-copper-compounds for electronic applications

Additive Manufacturing 23, pp. 347-354, 2018

S. Balzereit, V. Altstädt

Back injection molding of FR4 with heat conductive polymers

Proceedings of the Regional Conference Graz 2015 – Polymer Processing Society PPS, AIP Conference Proceedings 1779, pp. 020010-1 – 020010-5, 2016

Zeitschriftenbeiträge:

K. Ranocha, V. Altstädt, S. Balzereit

Weg mit der Wärme

E&E-Kompodium 2015, pp. 226-228, 2015

Konferenzmanuskripte / White Paper:

V. Altstädt, S. Balzereit

Recycling von Elektronikschrott und neue Perspektiven durch Substrate aus thermoplastischen Kunststoffen

VDI Wissensforum, Recycling von Kunststoffen 2015, Hamburg, 2015

Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen und Tagungen:

S. Balzereit, V. Altstädt

Back injection molding of FR4 with heat conductive polymers

Polymer Processing Society (PPS) Conference, Graz, 2015

V. Altstädt, S. Balzereit

Recycling von Elektronikschrott – Neue Perspektiven durch Substrate aus thermoplastischen Kunststoffen

VDI Wissensforum, Recycling von Kunststoffen 2015, Hamburg, 2015